Abhängigkeiten des Potentiales in fremdionigen Elektrolyten

Beitrag zur Frage der Potentialbildung

Verkürzte Fassung der Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Willy F. Winkelmann

aus Rüti

Basel 1932

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Abhängigkeiten des Potentiales in fremdionigen Elektrolyten

Beitrag zur Frage der Potentialbildung

Verkürzte Fassung der Inaugural-Dissertation

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der philosophischen Fakultät der Universität Basel
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Willy F. Winkelmann

aus Rüti

Basel 1932

Druck von Thomas & Hubert, Weida i. Thür.
Spezialdruckerei für Dissertationen

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und A. Schmid.

Basel, den 9. Mai 1931.

Prof. Dr. W. Matthis,
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Herrn W. Winkelmann wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 10. November 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 9. Mai 1931 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden

1. in der physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel,
2. in der Universitätsbibliothek Basel,
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Meiner hochverehrten Tante

Fräulein Luise Neu

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1929 bis April 1931 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern,

den Herren Professoren Dr. A. L. Bernoulli und A. Schmid,

auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die vielen Anregungen und die Unterstützungen, die sie mir gewährten.

Einteilung.

Seite

I. Einleitung 7

II. Theoretischer Teil 10

1. Entwicklung der theoretischen Vorstellungen 10

2. Fixierung der Aufgabe 13

III. Experimenteller Teil 18

A. Untersuchung der Potentialbildung 18

1. Wahl der Methode 18

2. Apparatur 28

3. Versuchsergebnisse 31

4. Einfluß der Konzentration 37

5. Einfluß der Art des Elektrolyten 40

B. Untersuchung von Ruhepotentialen 49

1. Methode 49

2. Versuchsresultate 51

3. Einflüsse der Art und Konzentration des Elektrolyten 53

C. Untersuchung von Lösungsgeschwindigkeiten 54

1. Methode 54

2. Versuchsergebnisse 57

3. Folgerungen 59

IV. Diskussion der Versuchsergebnisse 63

V. Zusammenfassung 74

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0153

I. Einleitung.

Wir bedienen uns zur Erklärung und zur Gliederung unserer wissenschaftlichen Beobachtungen der Hypothesen. Dieses sind Annahmen, die uns gestatten, sich ein Bild von den Naturvorgängen zu machen. Je glücklicher der Ansatz einer solchen Hypothese ist, desto umfassender lassen sich die Beobachtungen erklären und desto müheloser werden sich neue Tatsachen in ihr Gefüge einordnen lassen. Eine Hypothese genügt so lange den Anforderungen, die wir an sie stellen, als sie nicht in Gegensatz zu neuen Beobachtungen tritt. Ist dies der Fall, so muß die bisherige Ansicht korrigiert werden. Wir finden deshalb in der Geschichte der Erkenntnis auf einem Gebiet stets Entwicklungsstufen, die durch eine besondere Theorie gekennzeichnet sind.

So auch im Falle der Erklärung der elektrischen Phänomene, die bei der Berührung von Metallen und Flüssigkeiten auftreten. Die Entdeckung von elektrischen Zellen und die ersten Untersuchungen über dieses Gebiet stammen von dem italienischen Arzt Galvani. Galvani erklärte seine Beobachtungen in einer Weise, wie sie auch auf anderen Gebieten angewendet wurde. Er glaubte die Ursache der elektrischen Erscheinungen in der Lebenskraft gefunden zu haben. Die merkwürdige Art seiner Entdeckung mag diese Ansicht wohl nahegelegt haben, doch konnte sie sich nicht lange Zeit aufrecht erhalten. Wie auch auf dem Gebiet der organischen Chemie die Theorie, die die Lebenskraft für das Zustandekommen der Verbindungen als notwendig erklärte, einer besseren Einsicht weichen mußte, so auch Galvanis Ansicht.

Schon kurze Zeit nach diesen ersten Arbeiten zeigte Volta auf Grund seiner zahlreichen Experimentaluntersuchungen, daß die Vorstellungen Galvanis den Tatsachen nicht gerecht zu werden

vermögen. Er beweist die Unrichtigkeit der Ansicht, daß die metallische Leitung nur zur Ableitung des Stromes vorhanden sei, wie Galvani annahm. Er zeigte vielmehr, daß sie einen unumgänglichen Bestandteil für das Zustandekommen einer elektrischen Zelle darstellt.

Voltas Feststellungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß stets bei der Berührung von verschiedenen Metallen Potentialdifferenzen entstehen. Ferner fand er, daß es zur Erhöhung der Potentialdifferenz zweier Metalle von Vorteil ist, zwischen diese eine Elektrolytlösung zu bringen, denn in den von ihm zusammengestellten Elementen, den sogenannten Voltaschen Säulen, sind die Metalle durch mit Elektrolytlösung getränktes Papier getrennt.

In der weiteren Verfolgung dieser Tatsachen wurden die Bedingungen erkannt, die für das Zustandekommen einer elektrischen Zelle notwendig sind. Es ist hierzu das Vorhandensein von zwei verschiedenen Leitern erster Klasse und einem diese verbindenden Leiter zweiter Klasse hinreichend und notwendig. Unter Leitern zweiter Klasse sind solche verstanden, die den elektrischen Strom nur unter gleichzeitigem Materietransport zu leiten vermögen, während Leiter erster Klasse den Strom ohne Materietransport überführen.

Das wesentliche dieser kurz skizzierten auf Voltas Untersuchungen basierenden Ansicht ist, daß in der lediglichen Berührung zweier Medien der Grund für die Bildung einer Potentialdifferenz gesucht wird.

Trotz diesen Feststellungen, die ohne Zweifel gegenüber den Vorstellungen Galvanis einen bedeutenden Fortschritt darstellen, ist die Lösung des Problems, die Erklärung der elektrischen Phänomene, noch nicht erreicht, denn über die Art des Vorganges der Stromlieferung, sowie über die Herkunft der Energie, die im äußeren Stromkreis zur Arbeitsleistung verwendet werden kann, ist noch keine Aussage gemacht worden.

Folgen wir weiter der Entwicklung der Theorie, so sehen wir, daß ein großer Teil der Aufgaben durch die osmotische Theorie eine glückliche Lösung gefunden hat, daß aber dessen ungeachtet noch immer Fragen der Beantwortung harren.

Die osmotische Theorie, mit der wir uns noch eingehender zu befassen haben, sieht in der Wechselwirkung zwischen dem Be-

streben der Metalle, Ionen in die sie umgebende Lösung zu senden, und dem osmotischen Druck der Lösung den Grund für das Zustandekommen einer Potentialdifferenz. Dies ist so zu verstehen, daß wenn der Lösungsdruck des Metalles größer ist wie der osmotische Druck der Lösung, Ionen des Metalles in Lösung gehen, wodurch das Metall negativ und die Lösung positiv geladen wird. Umgekehrt lädt sich bei Überwiegen des osmotischen Druckes über den Lösungsdruck des Metalles die Lösung negativ und das Metall positiv.

Bei der elektromotorischen Betätigung eines Metalles in dem Sinne, daß eine Aussendung von positiven Ionen des Metalles in die es umgebende Lösung stattfindet, spielt die Lösung nach Ansicht der osmotischen Theorie nur die Rolle, daß sie die Betätigung der Lösungstension ermöglicht, indem sie den Raum darstellt, in den das Metall seine Ionen entsenden kann. Am Vorgang der Aussendung ist die Lösung unbeteiligt.

Neben dieser Theorie, aus der sich eine Formel zur Berechnung der Potentialdifferenzen ableiten läßt, stehen die Ergebnisse der thermodynamischen Behandlung dieses Gebietes, die zeigen, daß die elektrische Energie, die im äußeren Stromkreise zu Arbeitsleistung verwendet werden kann, durch Vorgänge im Inneren der Zelle frei wird.

Die osmotische Theorie befriedigt in mancher Hinsicht, so daß ihre Erfolge außerordentlich groß gewesen sind. Von ihren Vorstellungen bietet einzig die Annahme Schwierigkeiten, daß die Aussendung der Metallionen nur durch das Metall selbst bedingt sei, und somit die Lösungstension des Metalles der letzte Grund für die Potentialbildung wäre.

Um diese Frage zu prüfen, haben wir uns in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, über das Wesen der Potentialbildung Angaben zu machen und neue Zusammenhänge zu suchen.

Vorwegnehmend mag gesagt werden, daß unsere Versuchsresultate, im Verbande mit einer in der Literatur geäußerten Ansicht, Grund geben die vorerwähnte Theorie in der Weise auszubauen, daß nicht die Lösungtension der Metalle der letzte Grund der Potentialbildung ist, sondern daß vielmehr eine chemische Reaktion, eine Wechselwirkung zwischen Metall und flüssiger Phase, die wirkliche Quelle des Potentiales ist.

II. Theoretischer Teil.

1. Kapitel.

Entwicklung der theoretischen Vorstellungen.

In einer Zelle sind rein chemische Reaktionen, homogener wie heterogener Natur, und osmotische Vorgänge, d. h. Veränderungen, die in der Ausgleichung von Konzentrationsverschiedenheiten beruhen, möglich. Beide Arten von Vorgängen lassen sich, wenn in geeigneter Weise geleitet, zur Gewinnung von Energie verwenden, die beliebig verwertet werden kann. Die Ausnutzung solcher Prozesse zur Gewinnung von elektrischer Energie geschieht in den galvanischen Zellen.

Um in die energetischen Verhältnisse tiefer einzudringen, müssen wir die Ergebnisse der thermodynamischen Forschung zunutze ziehen. Die von der Zelle durch unsere Reaktionen gelieferte elektrische Energie ist als solche natürlich in alle anderen Energiearten beliebig verwandelbar. Da in vielen Fällen der in der einen Richtung eine bestimmte Menge elektrischer Energie liefernde Vorgang, durch Hinzufügen einer gleich großen Menge elektrischer Energie von außen, wieder rückgängig gemacht werden kann, so ist, wie die Theorie zeigt, die elektrische Energie, die ein solcher Vorgang liefert, gleich dem Höchstmaß an beliebig verwendbarer Energie, die durch den Ablauf der Reaktion frei wird.

Es beruht dies darauf, daß sich die Vorgänge in der Zelle aus lauter Gleichgewichtszuständen zusammensetzen, die nur durch sehr kleine Sprünge voneinander verschieden sind. Solche Reaktionen werden ganz allgemein „reversibel“ genannt, und die von solchen Vorgängen gelieferte beliebig verwendbare Energie wird nach dem Vorgange von Helmholtz als die freie Energie der

Reaktion bezeichnet. Es unterscheiden sich demnach die Änderung der gesamten Energie eines Systems und die Änderung der freien Energie, indem letztere der oben beschriebenen maximalen Arbeit und die erstere der Wärmetönung der Reaktion, wie sie im Kaloriemeter gemessen wird, entspricht.

Die mathematischen Beziehungen zwischen A, der Änderung der freien Energie, und U, der Änderung der Gesamtenergie eines Systemes, ist in der Kombination des ersten und zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre enthalten.

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT} \qquad (1)$$

in elektrischen Massen ergibt sich, da $A = e \cdot F \cdot n$ ist

$$n \cdot e \cdot F = T \cdot n \cdot F \cdot \frac{dE}{dT} + U$$

oder

$$e = \frac{U}{n \cdot F} + T \cdot \frac{de}{dT} . \qquad (2)$$

Die Größe des Faktors $\frac{de}{dT}$ ist im Wesen des Vorganges begründet und somit nicht frei wählbar. Er bestimmt, ob die frei zu verwendende Energie größer $\left(\frac{dA}{dT} > 0\right)$, gleich $\left(\frac{de}{dT} = 0\right)$ oder kleiner $\left(\frac{de}{dT} < 0\right)$ als die Wärmetönung U der Reaktion ist.

Durch die Umformung der Gleichung (1) zu (2) sind wir in der Lage, das Potential einer Kombination zu berechnen, sofern wir die Wärmetönung des sich abspielenden Vorganges, die Temperaturabhängigkeit des Potentiales und die zur Zeit der Reaktion herrschende Temperatur kennen. In der Formel bezieht sich n auf die Anzahl der sich umsetzenden Äquivalente und F bedeutet 96490 Coulomb.

Ebenfalls auf thermodynamischer Grundlage, durch überaus glückliche Übertragung von Gesetzen, denen die idealen Gase gehorchen auf die Potentialbildung von Metallen in betreffenden Metallsalzlösungen, sowie auf das Potential von Flüssigkeitsketten, hat Nernst die schon erwähnte osmotische Theorie der galvanischen Elemente geschaffen, die kurz behandelt werden möge.

Die Darstellung der Zusammenhänge von Potentialen, die durch Konzentrationsunterschiede bedingt sind, geht von den Annahmen aus, daß das Potential an der Grenzfläche der Konzentrations-

unterschiede durch die verschieden große Beweglichkeit von Anion und Kation bedingt sei, und daß beim Übergange eines Ions von der konzentrierten Lösung in die weniger konzentrierte, die gleiche maximale freie Energie gewonnen werden kann, wie wenn der ganze Vorgang sich in der Gasphase abspielen würde. Man gelangt zu folgender Formulierung:

$$(3) \qquad E \cdot F = \frac{U-V}{U+V} \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} .$$

Es bedeuten hierbei U und V die verschiedenen Beweglichkeiten der Ionen, C_1 und C_2 die Konzentrationen der Ionen, E das Potential und F 96490 Coulomb.

Die osmotische Theorie, in Anwendung auf das Potential von Metallen gegenüber Metallsalzlösungen, schreibt den Metallen eine sogenannte Lösungstension zu, die analog dem Gasdruck wirkt, d. h. die Materie auf den größtmöglichsten Raum zu verteilen sucht. Im Falle der Potentialbildung Metall/Lösung will dies besagen, daß, sobald ein Metall mit einer Lösung in Berührung kommt, dieses versucht, Ionen aus dem Gitterverband in die Lösung zu schicken. In welchem Ausmaß dies geschieht, hängt von der Konzentration der Lösung an solchen Ionen ab, wie sie das Metall in Lösung sendet. Die Lösung hat nämlich das Bestreben, sich vermöge ihres osmotischen Druckes zu verdünnen, und wirkt deshalb der Lösungstension, die eine Konzentration herbeiführen möchte, entgegen. Es hängt ganz von der Größe der Lösungstension und des osmotischen Druckes ab, ob in der Lösung eine Verminderung oder Vermehrung der Ionenkonzentration eintreten kann.

Elektrisch sagt dieses Verhalten folgendes. Ist die Lösungstension des Metalles größer als der osmotische Druck der Ionen in der Lösung, so treten Metallionen, die als solche positiv geladen sind, aus dem Metall und setzen sich mit den Metallionen der Lösung in osmotisches Gleichgewicht, hinterlassen demnach das Metall negativ geladen. Der reziproke Vorgang spielt sich ab, sobald der osmotische Druck der Lösung die Lösungstension übersteigt. Das Metall wird in diesem Falle positiv geladen, während die Lösung ein negatives Potential annimmt, infolge des Überschusses von Anionen, die vorher, durch die nun am Metall

abgeschiedenen Kationen, neutralisiert waren. Die durch diese Trennung von positiver und negativer Elektrizität auftretenden sehr starken Coulombschen Anziehungskräfte lassen einen größeren Materieumsatz nicht zu, es bildet sich vielmehr nur eine dem Metall anhaftende dünne Doppelschicht heraus, etwa in der Weise eines Kondensators.

Die mathematische Beziehung, die in thermodynamischer Hinsicht wohl den Abschluß dieses Gebietes darstellt, lautet:

$$E = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}. \qquad (4)$$

P bedeutet in dieser Formel die erwähnte Lösungstension des Metalles. Da diese Größe auf keiner von obiger Gleichung unabhängigen Weise bestimmt werden kann, ist eine Prüfung der Gleichung nur durch Messung des Potentiales desselben Metalles in verschieden konzentrierten Lösungen seiner Salze möglich. Die Ergebnisse dieser Prüfung zeigen sehr gute Übereinstimmung mit der Rechnung.

2. Kapitel.

Fixierung der Aufgabe.

Erster Teil.

Die vorstehenden Erörterungen stehen, wie schon betont, auf thermodynamischer Basis und zeigen deshalb ganz den Charakter, die Vorteile und Nachteile dieser Forschungsart. Die Thermodynamik stellt nur die allgemeinen Bedingungen für den Ablauf eines Vorganges auf. Dies ist ihre Stärke, aber zugleich ihre Schwäche; sie bindet sich dadurch an keine Theorie, sondern stellt nur die oft bestätigten Resultate zahlreicher Versuche dar, kann aber deshalb keine Angaben über den Verlauf und Mechanismus des einzelnen Vorganges machen.

Wir sahen, daß auf Grund des zweiten Hauptsatzes die elektrische Energie einer Zelle der chemischen Reaktion im Inneren derselben entstammt; weitere Angaben, wie der Mechanismus des Vorganges ist, macht die Theorie nicht. Die osmotische Theorie macht über die in ihrem Aufbau doch so wichtige Größe der Lösungstension keine deduktiven Angaben.

Wir können also feststellen, daß es uns gelingt, die Größe der Potentiale zu berechnen, die entstehen bei der Berührung von Metallen mit Lösungen, die ihre Ionen enthalten, z. B. die Potentiale von Cu-Metall gegenüber Cu-Sulfat-Lösungen. In diesen Fällen gestattet die Theorie auch eine Vorstellung des Mechanismusses der Potentialbildung, indem sie den Begriff der Lösungstension einführt.

Betrachten wir jedoch die Potentiale von Metallen gegen Lösungen von fremdionigen Elektrolyten, d. h. von Elektrolyten, die keine solche Ionen enthalten, wie sie das Metall bei der elektromotorischen Betätigung liefert, so sehen wir, daß die vorerwähnte Theorie nicht mehr anwendbar ist, denn in der Formel

$$(4) \qquad e = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p}$$

müßte für p der osmotische Druck 0 eingesetzt werden und damit verliert aber die Gleichung ihren Sinn, denn sie stellt den Ausdruck eines Gleichgewichtes zwischen Ionen dar, die einesteils durch die Dissoziation eines Elektrolyten, andernteils durch Entsendung aus dem Metall entstehen. Durch das gänzliche Verschwinden der aus der Dissoziation stammenden Ionen kann natürlich von der Einstellung eines Gleichgewichtes nicht mehr die Rede sein. In einem solchen Falle gelangen wir nicht zu einer Deutung der Potentialbildung durch die osmotische Theorie. Die Potentialbildung muß deshalb anders vor sich gehen wie diese Theorie annimmt.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse zu erwähnen, daß es Fälle gibt, bei denen trotz der Voraussetzung, die die Anwendung der osmotischen Theorie bedingt, nämlich dem Vorhandensein von Ionen des Metalles in der Lösung, ihre Anwendung auf begriffliche Schwierigkeiten stößt.

Ein solches eingehender untersuchtes Beispiel ist das Potential von Silber gegen Kaliumsilbercyanid, $Ag/K_3[Ag(CN)_4]$; Förster, Elektrochemie wäßriger Lösungen, 4. Auflage, S. 162; Haber, Z. f. Elektr. Ch. *10*, 433 und 773 (1904).

Das Potential wäre in diesem Falle durch den Lösungsdruck des Metalles und dem osmotischen Drucke der Silberionen der Lösung gegeben. Überlegungen führen aber dazu, daß die Anzahl

der freien Silberionen zu klein ist, um potentialbestimmend sein zu können. Die Rechnung zeigt, daß die Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit des komplexen Ions größer als die Lichtgeschwindigkeit sein müßte, um die nötige Anzahl freier Silberionen in der Lösung zu haben.

Wir können also auch in diesem Falle nicht umhin, anzunehmen, daß das Potential sich auf eine andere Weise bildet als gemäß den Voraussetzungen, die zur Aufstellung der Gleichung (4) führen.

Diese Schlußfolgerung ist für uns von besonderer Wichtigkeit, denn sie stellt den Ausgangspunkt unserer vorliegenden Arbeit dar. Wir wurden dazu geführt, einzusehen, daß es Potentiale gibt, die sich sicherlich auf andere Weise bilden, wie es die osmotische Theorie voraussetzt.

Von dieser Tatsache, daß die osmotische Theorie die Potentialbildung nicht in befriedigender Weise erklären kann, ausgehend, stellen wir uns nun im ersten Teil dieser Arbeit die Aufgabe, experimentell die Faktoren zu bestimmen, welche auf den Vorgang der Bildung des Potentiales von Einfluß sind. Dieser Aufgabe werden wir am besten dadurch gerecht, daß wir die Bildungsgeschwindigkeiten der Potentiale unter verschiedenen Bedingungen miteinander vergleichen. Wir können deshalb unsere Fragestellung folgendermaßen präzisieren:

1. Es ist festzustellen, ob die Potentialbildungsgeschwindigkeit stets gleich groß ist, und
2. wenn dies nicht der Fall ist, so sind die Faktoren zu bestimmen, die sie beeinflussen.

Zu diesem Zwecke beschäftigten wir uns nicht mit der Messung von Ruhepotentialen von Metallen in geeigneten Lösungen, z. B. Cu-Metallen gegen KCl-Lösung, sondern wir unternahmen Potentialmessungen an Elektroden, die gleichzeitig während der Messung Strom lieferten. Daß dieses Vorgehen zweckdienlich ist, erhellt aus folgenden Überlegungen:

Wir unterscheiden zwischen der Bildungsweise des Potentiales und der Höhe des Potentiales. Die Höhe des Potentiales ist uns letzten Endes ein Maß für die Differenz der freien Energie der Stoffe vor und nach der Reaktion in der elektrischen Zelle, die zur Potentialbildung Anlaß gibt.

Der Vorgang der Bildung des Potentiales ist ein von seiner Höhe vollständig unabhängiges Phänomen. Denken wir z. B. an die Vorstellungen der osmotischen Theorie, so finden wir, daß die Potentialbildung, d. h. das Aussenden von Ionen aus dem Metall und die Einstellung des Gleichgewichtes stets in der gleichen Weise stattfindet, wie verschieden auch immer die Höhe des Potentiales sein mag.

Wir dürfen uns also zur Untersuchung der Bildungsweise des Potentiales nicht der Messung der Ruhepotentiale bedienen, denn wir erhielten ja nur Aufschluß über den Energieumsatz in der Lösung.

Wie in einem späteren Kapitel näher gezeigt werden soll, erhalten wir durch die Messung von Potentialen an arbeitenden Elektronen Angaben über die Abhängigkeiten der Potentiale.

Zweiter Teil.

Wie schon erwähnt, gestattet uns die thermodynamische Betrachtungsweise auf Grund des ersten und zweiten Hauptsatzes die Berechnung des Potentiales eines elektrischen Primärelementes. Die Berechnung bedingt jedoch eine genaue Kenntnis der chemischen Vorgänge im Inneren der Zelle. Dies ist eine Veraussetzung, die durchaus nicht immer verwirklicht ist. So ist es unmöglich mit Hilfe der Formel

$$e = \frac{U}{n \cdot F} + T \frac{de}{dT} \tag{2}$$

das Potential eines Metalles gegenüber einer Lösung eines fremdionigen Elektrolyten, z. B. dasjenige von Cu-Metall / KCl-Lösung zu bestimmen, weil die nötigen Grundlagen fehlen.

Trotzdem wir die thermodynamische Beziehung wegen mangelnder Unterlagen zur Berechnung des Potentiales nicht verwenden können, muß sie aber doch gemäß ihrer Ableitung auch für diese Art von Potentialen Geltung besitzen.

Anders die Formeln der osmotischen Theorie. Sie können, wie an anderer Stelle schon erwähnt, auf die vorliegende Art von Potentialen nicht sinngemäß angewendet werden. Die Höhe dieser Potentiale muß demnach von anderen Faktoren abhängen, als von der Konzentration der Ionenart, die das Metall beim

Auflösen bildet. Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang mit den Gedanken des vorangehenden Teiles, indem hier wie dort die Theorie uns keinen Aufschluß zu geben vermag. Wir haben deshalb versucht, die Faktoren festzustellen, die die Höhe dieser Potentiale zu bedingen scheinen und uns in einem besonderen Teile der Arbeit folgende Aufgabe gestellt:

Es ist der Einfluß von verschiedenen Elektrolyten auf das Ruhepotential von Metallen in fremdionigen Elektrolyten zu untersuchen. Unter fremdionigen Elektrolyten seien solche Lösungen verstanden, die keine solchen Ionen enthalten, wie sie das Metall bei der Stromlieferung in die Lösung entsendet.

Dritter Teil.

Um die Fragestellung, durch die der letzte Teil der Arbeit bedingt wurde, verstehen zu können, müssen wir ein Resultat der Untersuchungen des ersten Teiles vorweg nehmen.

Es zeigt sich dort nämlich, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales von der Natur des Elektrolyten abhängt. Dieses Verhalten findet seinen Ausdruck in der unterschiedlichen Erniedrigung, die das Potential eines Metalles erleidet, wenn man es in verschiedenen Elektrolyten zur Stromerzeugung verwendet. Mit anderen Worten: Stellen wir zwei gleiche Primärelemente zusammen, etwa Zink als Kathode und Kohle als Anode, füllen diese Elemente aber mit verschiedenen Elektrolyten, etwa das eine mit NaCl-Lösung und das andere mit Na_2SO_4-Lösung, so sehen wir bei gleichem Gesamtwiderstand, daß sich der eine Metallstab schneller löst wie der andere, unter Lieferung einer größeren Stromstärke. Es ist nun von Interesse zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der größeren Auflösungsgeschwindigkeit sich auch erhält, wenn das Metall sich nicht elektromotorisch betätigt.

Es handelt sich also in diesem Teil darum, die Beziehungen zwischen dem Auflösen der Metalle mit und ohne gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung festzustellen.

III. Experimenteller Teil.

A. Untersuchung der Potentialbildung.

1. Kapitel.

Wahl der Methode.

Alle bisherigen Untersuchungen von Potentialen beschäftigen sich mit der Messung von Ruhepotentialen. Es wurde bei der Messung eine Belastung der Zelle peinlich vermieden. Es geschah dies, um das Auftreten der sogenannten Konzentrationspolarisation zu verhindern, die eine Erniedrigung des Potentiales herbeiführen würde.

Was haben wir durch die Kenntnis des Ruhepotentiales erreicht? In thermodynamischer Hinsicht erhalten wir, wie einleitend schon erwähnt, eine Angabe über die Änderung der freien Energie des Systemes. Der osmotischen Theorie zufolge stellen wir sozusagen die Lage eines Gleichgewichtes fest, das sich zwischen den Ionen einstellt, die durch die Lösungstension des Metalles in die flüssige Phase getrieben wurden, und denjenigen, die durch die Dissoziation von Metallsalzen in der Flüssigkeit entstanden sind.

Von beiden Gesichtspunkten aus betrachtet stellen wir durch die Messung ein Ereignis fest, das schon längst stattgefunden hat, denn das der Änderung der freien Energie entsprechende Potential stellt sich im Augenblick der Berührung des Metalles mit der Lösung ein und ebenso das Gleichgewicht zwischen den Ionen, das von der osmotischen Theorie gefordert wird. Logischerweise können wir deshalb durch die Betrachtung des Ruhepotentiales keinen Rückschluß auf den Mechanismus der Potentialbildung machen, denn die Trennung der Elektrizität hat ja schon vorher stattgefunden. Das Potential gibt uns nur ein Maß für

die Größe der elektrizitätstrennenden Kraft, die wirksam war. Welche Wege diese Kraft zur Herstellung der Potentialdifferenz einschlug, läßt sich durch die Messung des Ruhepotentiales offenbar nicht ermitteln.

Wir sehen also, daß wir durch Messungen von Ruhepotentialen unser Ziel, den Vergleich von Potentialbildungsgeschwindigkeiten, nicht erreichen können, sondern zu diesem Zwecke einen anderen Weg zu suchen haben.

Dieses wird uns gelingen, wenn wir uns mit den sogenannten Polarisationserscheinungen eines Primärelementes näher befassen.

Zu diesem Zwecke wollen wir uns vergegenwärtigen, was im Inneren eines Primärelementes vorgeht. Um die Gedanken zu fixieren, stellen wir uns die Kathode der Zelle aus amalgamiertem Aluminium vor. Die Anode möge aus einem unangreifbaren Leiter, z. B. Kohle bestehen, der nur die Ableitung der Elektrizität zu besorgen hat, so daß das Aluminium der allein stromliefernde Teil der Zelle ist. Als Elektrolyt denken wir uns z. B. eine Natriumchloridlösung.

Schließen wir den äußeren Stromkreis des aus diesen Teilen zweckmäßig zusammengesetzten Elementes vom Aluminium zur Kohle über einen passenden Widerstand, so sendet das Aluminium nach der osmotischen Theorie, der wir hier folgen wollen, dreiwertige positive Ionen in Lösung und hinterbleibt dadurch negativ geladen. Die ausgesandten Al-Ionen treten nun in Konkurrenz mit den aus dem Wasser stammenden H-Ionen um die ebenfalls durch die Dissoziation des Wassers entstandenen OH-Ionen und verdrängen sie vermöge ihrer größeren Affinität zur positiven Ladung, die in dem unedlen Potential des Aluminiums ihren Ausdruck findet. Die H-Ionen entladen sich und entweichen als molekularer Wasserstoff, indem sie die Kohleelektrode positiv geladen hinterlassen. Die Al-Ionen vereinigen sich wahrscheinlich zuerst mit den OH-Ionen zu $Al(OH)_3$, welche Verbindung jedoch nicht existenzfähig ist und unter Wasserabspaltung in Al_2O_3 + aqua übergeht.

Ohne uns von irgend einer Theorie beeinflussen zu lassen, können wir folgende Tatsachen an unserer Zelle feststellen.

Die Kathode, in unserem Falle das Aluminium, löst sich auf und bildet mit Bestandteilen des Elektrolyten eine Verbindung.

Ferner entweicht an der unangreifbaren Anode molekularer Wasserstoff. Durch geeignete Vorrichtungen können wir noch feststellen, daß das Aluminium-Metall und die es umgebende Lösung eine Potentialdifferenz aufweisen. Untersuchen wir die Höhe dieser Differenz, so finden wir, daß sie bei unbelasteter Zelle am größten ist. Sobald dem Element Strom entnommen wird, sinkt das Potential des stromerzeugenden Metalles gegenüber der Elektrolytlösung. Man nennt diese Erscheinung allgemein Polarisation.

Zum Verständnis dieser Erscheinung kann man folgende Erklärungen geben: Eine erstere ergibt sich ohne weiteres aus der Anwendung der osmotischen Theorie. Das Metall liefert, indem es sich löst, Ionen, die sich vorerst wie eine Wolke um die Elektrode lagern und sich nach und nach, den Gesetzen der Diffusion folgend, im ganzen Elektrolyten verteilen. Es ist klar, daß diese Ionen das Potential des Metalles herabsetzen müssen, erhöhen sie doch in der Gleichung

$$e = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{P}{p} \tag{4}$$

den Faktor p. Diese Erscheinung ist unter dem Namen Konzentrationspolarisation bekannt.

Der Rückgang des Potentiales kann aber auch noch durch eine andere Erscheinung begründet sein. Es ist dies die chemische Polarisation, deren Wesen durch folgende Überlegungen erhellt.

In unserem soeben beschriebenen Element lassen wir sich die zwischen dem Metall und der Lösung entstehende Potentialdifferenz durch den äußeren Schließungsdraht ausgleichen. Wenn sich die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle von Metall und Elektrolyt nicht immer wieder neu bilden würde, so wäre dieser Ausgleichsvorgang analog dem Ausgleiche der Potentialdifferenz eines Kondensators. Bei diesem ist durch die Stromstärke im Schließungsdraht, der von der positiven zur negativen Platte führt, die Zeit bestimmt, die verstreicht, bis der Kondensator sich vollständig entladen hat. Verbinden wir z. B. die beiden Belegungen einer Leidener Flasche durch einen Holzstab, so wird sich die Potentialdifferenz nur langsam ausgleichen, während dies fast augenblicklich geschieht, wenn die Verbindung

durch eine metallische Leitung hergestellt wird. Wir sehen hieraus, daß die Ausgleichsgeschwindigkeit einer Potentialdifferenz eine Funktion des Widerstandes im Schließungskreise ist. Je geringer dieser Widerstand ist, desto größer ist die Stromstärke und in desto kürzerer Zeit gleicht sich die Potentialdifferenz aus.

Diese Feststellung, daß das Potential sich mit einer gewissen Geschwindigkeit ausgleicht, die von dem Ohmschen Widerstande des Stromkreises abhängt, ist für uns besonders wichtig, denn kombinieren wir sie mit der Annahme, daß das Potential in einer elektrischen Zelle zu seiner Bildung eine gewisse Zeit gebraucht, so gelangen wir unmittelbar zu den Voraussetzungen der chemischen Polarisation.

Wir unterscheiden also zwischen einer Bildungs- und einer Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz in einer elektrischen Zelle.

Exakt definierend können wir sagen, daß die Ausgleichsgeschwindigkeit gleich der Potentialerniedrigung pro Zeiteinheit ist, und daß analog unter der Bildungsgeschwindigkeit die Potentialerhöhung pro Zeiteinheit zu verstehen ist.

Offenbar sind drei verschiedene Verhältnisse möglich, in denen diese Geschwindigkeiten zueinander stehen können. Der erste Fall wäre, daß sie beide gleich groß wären, ein zweiter, daß die Bildungsgeschwindigkeit kleiner und ein dritter, daß die Bildungsgeschwindigkeit größer als die Ausgleichsgeschwindigkeit wäre.

Im ersten Falle, daß Bildungs- und Ausgleichsgeschwindigkeit gleich wären, könnten wir an der Potentialdifferenz keine Veränderung wahrnehmen, denn voraussetzungsgemäß halten sich ja die Potentialerhöhung und die Potentialerniedrigung pro Zeiteinheit die Wage. War diese Potentialdifferenz gleich dem Ruhepotential, so wird bei einer Stromentnahme aus dem Element, die der Stromstärke entspricht, für die Bildungs- und Zerfallgeschwindigkeit der Potentialdifferenz einander gleich sind, dieses Ruhepotential auch nicht aus Gründen, die mit der Bildung und dem Ausgleich der Potentialdifferenz zusammenhängen, verändert, sondern einzig die Konzentrationspolarisation wird das Potential erniedrigen.

Der Fall liegt so, wie bei einem Kondensator, der auf beispielsweise 1 Volt aufgeladen wurde, dem nun pro Zeiteinheit 1 Coulomb zugeführt, während ihm gleichzeitig in einem anderen Stromkreis 1 Coulomb entnommen wird. Die Spannung von 1 Volt wird sich nicht ändern.

Anders verhält es sich im zweiten Falle, da die Bildungsgeschwindigkeit hinter der Ausgleichsgeschwindigkeit zurücksteht. In diesem Falle muß das Potential sich erniedrigen, denn nach Voraussetzung ist dann die Potentialerniedrigung pro Zeiteinheit größer als die Potentialerhöhung. Es entspricht dies bei unserem Kondensator dem Zustande, daß der etwa auf 1 Volt geladenen Leidener Flasche pro Sekunde 1 Coulomb zu, und gleichzeitig pro Sekunde 2 Coulomb abgeführt werden. Die Potentialdifferenz der Belege wird dadurch abnehmen, und zwar bis zu dem Betrage, wo sich die Zufuhr und Abfuhr wieder entsprechen. Es nimmt nämlich in dem Maße, wie die Potentialdifferenz sinkt, die Stromstärke, die dieselbe auszugleichen sucht, gemäß dem Ohmschen Gesetz, ab. Somit strebt das System dem Zustande zu, für welchen wieder pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl Coulomb in den Kondensator geschickt und wieder herausgenommen werden.

Kehren wir wieder zurück zu unserem Element, so finden wir durch Analogieschluß, daß das System dem Zustande zustreben muß, für den die Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz wieder gleich ihrer Bildungsgeschwindigkeit ist. Dies kann offenbar nur durch Verminderung des Potentiales unseres Metalles hervorgerufen werden, was eine Verkleinerung der Stromstärke und somit eine Verkleinerung der Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz zur Folge hat. Das Potential wird auf den Betrag sinken, für den die nach dem Ohmschen Gesetz berechenbare Stromstärke einer Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz entspricht, die gleich deren Bildungsgeschwindigkeit ist. Die Senkung ist offenbar um so größer, je kleiner die Bildungsgeschwindigkeit ist.

Wir sehen also, in diesem zweiten Falle wird das Potential unserer Zelle durch den eben beschriebenen Vorgang, der chemische Polarisation genannt wird, und durch die Konzentrationspolarisation herabgesetzt.

Der dritte Fall, daß die Bildungsgeschwindigkeit größer als die Ausgleichsgeschwindigkeit ist, zeigt wieder andere Verhältnisse. Versuchen wir wieder, uns die Verhältnisse an unserem Kondensator klar zu machen. Dieser sei wieder auf 1 Volt geladen. Wir würden ihm jetzt pro Zeiteinheit 2 Coulomb zu- und nur 1 Coulomb abführen. Die Folge davon wäre, daß das Potential steigen würde, und zwar bis zu einem Werte, der einer so großen Ausgleichsstromstärke entsprechen würde, daß wieder die Zu- und Abfuhr der Elektrizitätsmengen einander gleich wären. Das zu erreichende Maximum ist das Potential der den Kondensator aufladenden Maschine. Dieses entspricht der Ausgleichstromstärke 0.

Durch Übertragung dieser Vorstellungen auf unsere elektrischen Verhältnisse sehen wir, daß, sobald die Bildungsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz dessen Ausgleichsgeschwindigkeit übersteigt, das Potential des Elementes sich heben muß, bis die dadurch hervorgerufene größere Ausgleichsgeschwindigkeit, die in einer erhöhten Stromstärke zum Ausdruck kommt, gleich der Bildungsgeschwindigkeit geworden ist. Das Maximum des zu erreichenden Potentiales ist das Ruhepotential, es entspricht der Potentialausgleichsgeschwindigkeit 0.

In diesem letzten Falle wirkt offenbar die eben erwähnte Erscheinung der Konzentrationspolarisation entgegen; das Potential des sich elektromotorisch betätigenden Metalles wird nicht so stark sinken, wie es dem alleinigen Wirken der Konzentrationspolarisation entsprechen würde.

Wir sehen, daß, wie sich auch die Bildungs- und Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz zueinander verhalten mögen, sie doch immer dem Zustand zustreben, der durch unseren ersten Fall charakterisiert wird. Er entspricht einem dynamischen Gleichgewicht zwischen den beiden Geschwindigkeiten und wird das eine Mal (Fall zwei) durch Erniedrigung, das andere Mal durch Erhöhung (Fall drei) der Ausgleichsgeschwindigkeit erreicht.

Die vorstehenden Ausführungen sollen lediglich dazu dienen, um uns eine Vorstellung von der chemischen Polarisation machen zu können. Ob sie mit der Wirklichkeit in allen Einzelheiten übereinstimmen, läßt sich nicht angeben. Dies ist auch für uns nicht wesentlich, denn uns interessiert nur, daß die chemische

Polarisation mit der Potentialbildungsgeschwindigkeit im Zusammenhang steht.

Durch diese Beziehung tut sich offenbar ein Weg auf, der durch Beobachtung der chemischen Polarisation dazu führt, über die Potentialbildungsgeschwindigkeit Aussagen zu machen.

In diesem Sinne können wir unsere Aufgabe auch in folgende Worte fassen:

1. Findet bei den Vorgängen in einer elektrischen Zelle eine chemische Polarisation statt, und
2. wenn dies der Fall ist, welches sind die Faktoren, die sie beeinflussen?

Um diese Fragen zu beantworten, müssen wir die Wirkung der chemischen Polarisation aus den sonstigen Vorgängen in der Zelle herausschälen. Insbesondere müssen wir unsere Beobachtungsergebnisse von der Auswirkung der Konzentrationspolarisation befreien. Wir wollen also die Wirkung der chemischen Polarisation gesondert von der der Konzentrationspolarisation betrachten.

Man könnte auf den Gedanken kommen, dies durch vollständige Vermeidung der Konzentrationspolarisation zu erreichen versuchen, so daß wir in unserem Element nur noch die chemische Polarisation zu beobachten hätten. Der Weg hierzu würde über sehr starke Rührung und kurze Reaktionsdauer gehen. Beide diese Möglichkeiten würden die Anzahl der Ionen in der Umgebung der Metalloberfläche vermindern und somit die Konzentrationspolarisation herabsetzen. Die Wirkung der Rührung, die im Fortschaffen der potentialherabsetzenden Ionen aus der unmittelbaren Umgebung des Metalles besteht, läßt sich nicht über eine gewisse Grenze steigern, denn die Strömungslehre zeigt uns, daß bei noch so großer Strömungsgeschwindigkeit die unmittelbar an den Gefäßwandungen haftenden Flüssigkeitshäute in vollkommener Ruhe verharren. In unserem Falle würde demnach auch eine Elektrolytschicht an dem Metalle haften und die von der Kathode ausgehenden Ionen würden in dieser Schicht die Konzentrationspolarisation hervorrufen, trotz der Rührung. Dies besagt, daß wir die Wirkung der Konzentrationspolarisation nicht vollständig aufheben können.

Es muß demnach eine andere Methode ausfindig gemacht werden, die uns über die chemische Polarisation Aufschluß zu geben vermag.

Wir haben uns soeben davon überzeugt, daß es unmöglich ist, diese Polarisation in einer Zelle zu verhindern. Von dieser Tatsache ausgehend, bleibt uns zur Lösung unserer Aufgabe nur noch ein Weg, nämlich den, die Wirkung der Konzentrationspolarisation auf unsere Ergebnisse stets gleich zu halten.

Dies möge etwa folgendermaßen verstanden sein. Wir machen die Annahme, daß die Erniedrigung, die das Potential einer Kathode durch eine bestimmte Belastung erleidet, aus zwei Komponenten zusammengesetzt sei, nämlich derjenigen die der Konzentrationspolarisation entspricht und derjenigen der chemischen Polarisation. Machen wir nun in zwei Fällen die Bedingungen für das Auftreten der Konzentrationspolarisation gleich und finden trotzdem eine Verschiedenheit in der Potentialerniedrigung, so müssen wir dieses Ergebnis der Wirkung der chemischen Polarisation zuschreiben, deren Vorhandensein durch einen solchen Versuch nahegelegt würde. Durch Vergleichung der verschiedenen Resultate könnte man dazu gelangen, die Gesetze zu erfassen, denen sie gehorcht.

Wir müssen also jetzt eine Methode finden, die Auswirkung der Konzentrationspolarisation für alle unsere Versuche gleich zu machen. Wir gelangen dazu, wenn wir bedenken, daß diese Polarisation durch die Ionen, die das Metall in Lösung sendet, bedingt wird. Machen wir diese Ionenemission für alle Versuche gleich, so haben wir damit unser Ziel erreicht.

In Übertragung dieser Erkenntnis auf die praktischen Versuche gestalteten sich diese folgendermaßen.

Wie schon weiter oben gezeigt, gelangen wir zu den für uns wichtigen Resultaten, wenn wir das Potential eines sich elektromotorisch betätigenden Metalles messen, während es gleichzeitig Strom erzeugt. Mit anderen Worten, wir stellen die Abhängigkeit des Potentiales der Kathode von der Stromdichte an ihrer Oberfläche fest, indem zuerst das Potential bei Stromstärke 0, dann bei Stromstärke 10, 20 usw. gemessen wird.

Der auf diese Weise festgestellte allmähliche Spannungsabfall ist das Resultat der Konzentrationspolarisation, sowohl wie das

der chemischen Polarisation. Um nun zwei Abfallkurven bezüglich der chemischen Polarisation vergleichen zu können, müssen wir gemäß unseren Überlegungen die Ionenemission des Metalles für beide Fälle gleich machen. Dies läßt sich offenbar dadurch erreichen, daß wir stets die gleiche Strommenge aus dem Element entnehmen, da ja die Anzahl der sich auflösenden Ionen mit der Strommenge, die durch das Element geht, in gesetzmäßigem Zusammenhang steht.

Wenn wir auf folgende Weise vorgehen, kommen wir den Forderungen sehr nahe, die die Verwirklichung des Wunsches, einer stets gleichen Beeinflussung der Abklingungskurven des Potentiales durch die Konzentrationspolarisation bedingt.

Wir messen das Potential der Kathode, während dem Element die Stromstärke 10 entnommen wird. Diese Messung dauere $^1/_2$ Minute. Dann verringern wir den Widerstand des äußeren Schließungskreises bis die Stromstärke auf 20 Einheiten angestiegen ist. Jetzt wird wieder eine Potentialmessung vorgenommen. Der Strom darf jetzt bei dieser Belastung nicht längere und nicht kürzere Zeit wie wieder $^1/_2$ Minute fließen, genau so lange wie bei der ersten Messung, und bei den folgenden ist natürlich diese Forderung genau so zu stellen. Auf diese Weise gelangen wir zu reproduzierbaren Resultaten und halten die Wirkung der Konzentrationspolarisation für alle Versuche auf der gleichen Höhe. Eine leichte Korrektur werden wir noch an diesen Ausführungen anzubringen haben, die durch die verschieden schnelle Fortdiffusion der von dem Metall in die Lösung gesandten Ionen von der Metalloberfläche in die weitere Lösung bedingt ist. Wir werden darauf im Zusammenhang mit der Besprechung der Versuchsresultate zurückkommen.

Wir können also zusammenfassend feststellen, daß es gelungen ist, eine Methode zu finden, mit deren Hilfe wir die uns gestellte Aufgabe über die chemische Polarisation Angaben zu machen, lösen können.

Es bleibt uns jetzt noch die Aufgabe, von der chemischen Polarisation auf die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales zu schließen.

Wir wollten unsere Versuche so gestalten, daß wir den Potentialabfall eines Elementes während der Stromentnahme maßen.

Dieser Abfall ist in erster Linie das Werk der Konzentrationspolarisation, die wir in unseren Versuchen stets gleich groß halten wollen, so daß der Abfall, der hierdurch bedingt ist, für alle Versuche gleich ist.

Hierzu gesellt sich nun die Wirkung der Verschiedenheit der Bildungs- und Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz.

Ist in einem ersten Falle die Bildungsgeschwindigkeit kleiner wie die Ausgleichsgeschwindigkeit, so sahen wir weiter oben, daß das Potential sinken muß, und zwar um so stärker, je kleiner die Bildungsgeschwindigkeit ist. Es kommt also zur Potentialerniedrigung durch die Konzentrationspolarisation, in diesem Falle noch die Erniedrigung durch die sogenannte chemische Polarisation. Wir sehen also, und das ist für uns wichtig, daß, je stärker die Potentialerniedrigung ist, desto kleiner ist die Bildungsgeschwindigkeit.

Zu einem gleichen Schlusse kommen wir bei einer Analyse des zweiten Falles. Hier ist die Bildungsgeschwindigkeit größer wie die Ausgleichsgeschwindigkeit. In einem solchen Falle, sahen wir, muß das Potential erhöht werden, und zwar um so stärker, je größer die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales ist. Diese Wirkung steht offenbar im Gegensatz zu der Konzentrationspolarisation, deren Potentialerniedrigung zum Teil wieder aufgehoben wird. Diese potentialerhöhende Wirkung ist, wie wir oben sehen, um so größer, je größer die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales ist, und somit wird im Falle einer großen Bildungsgeschwindigkeit das Potential im gesamten weniger sinken, wie im Falle einer kleinen. Wir kommen also wieder zu dem Schluß, daß einem starken Absinken des Potentiales bei Stromentnahme aus einem Element eine kleine Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales entspricht.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß, wie sich auch immer die Bildungs- und Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz zueinander verhalten mögen, stets einem starken Potentialabfall eine kleine Bildungsgeschwindigkeit entspricht, und umgekehrt. Hierbei ist natürlich unsere Forderung eines stets gleich großen Einflusses der Konzentrationspolarisation Voraussetzung.

Wir haben hierdurch den Weg zur Lösung unserer Aufgabe festgelegt und gleichzeitig gezeigt, welche Folgerungen wir gegebenenfalls aus unseren Versuchsergebnissen ziehen können. Wir können deshalb im folgenden zur praktischen Ausführung der Versuche übergehen.

Es sei hier noch erwähnt, daß sich P. Vögele bei einer Arbeit über Brompotentiale, die auch am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel durchgeführt wurde, einer ähnlichen Methode bediente.

2. Kapitel.

Die Apparatur.

Wir kommen nun dazu, eine geeignete Apparatur zu finden, mit deren Hilfe wir diejenigen Eigenschaften der elektrischen Zellen beobachten können, die uns zur Lösung unserer Aufgabe dienen. Kurz wiederholt, wir hatten gefunden, daß uns die Abklingungskurve des Potentiales der Kathode in Abhängigkeit von der Stromdichte, die dem Element entnommen wird, Aufschluß über die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales geben kann, allerdings dies nur unter Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation. Wir müssen demnach darnach trachten, als Kathode der Versuchszelle ein Metall zu wählen, das eine Potentialmessung leicht zuläßt. Es kommen naturgemäß nur solche Metalle in Frage, die eine hohe Lösungstension besitzen, und somit auch gestatten, der Zelle pro Oberflächeneinheit der Kathode eine große Stromstärke zu entnehmen. Von dieser Ansicht ausgehend, wurden Versuche mit Aluminium als Kathode gemacht. Eben aus dem gleichen Grunde, um die Stromdichte an der Kathode zu erhöhen und dadurch den Potentialabfall in einem größeren Intervall beobachten zu können, wurde versucht, den an der Anode auftretenden Wasserstoff zu vernichten, also eine Depolarisation einzuführen.

Unsere ersten Versuche wurden deshalb mit einer Zelle unternommen, deren Kathode aus amalgamiertem Aluminium bestand und deren Anode von poröser Kohle gebildet wurde, durch die Brom oder Bromwasser diffundierte, welches den sich beim Stromdurchgang bildenden Wasserstoff zu HBr oxydierte.

Auf diesem Wege wurden beträchtliche Stromstärken erzielt, aber trotz wiederholter Abänderungen konnte diese Versuchsanordnung nicht verwendet werden, da die Reproduzierbarkeit der Resultate sehr zu wünschen übrig ließ. Dies mag seinen Grund in der ungleichmäßigen Diffusion des Polarisators durch die Kohle haben. Denn es zeigte sich, daß Brom und auch andere Oxydationsmittel mit der Zeit immer schlechter durch die Kohle diffundieren, so daß z. B. Lösungen, die im Anfang mit Leichtigkeit diffundierten, später nur noch durch Anwendung von Überdruck zum Passieren der Kohle gebracht werden konnten.

Die schlechten Erfahrungen mit dieser ersten Zelle sind jedoch auch zum Teil im Verhalten des amalgamierten Aluminiums begründet. Dieses hat durch die Amalgamation seine ihm sonst eigene Passivität verloren und äußert nun gegenüber den Wasserstoffionen der Lösung sein volles Potential, wodurch diese entladen werden und als freier Wasserstoff entweichen. Durch diese Bildung von Wasserstoffblasen an der Oberfläche des Metalles, die bei schwacher Belastung sehr stark sein kann, erleidet das Potential fortwährend Schwankungen, die eine genaue Beobachtung verunmöglichen.

Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen wurde die Zelle, mit welcher alle Versuche dieses Teiles der Arbeit gemacht wurden, wie folgt zusammengestellt.

Als Kathode wurde amalgamiertes Zink verwendet. Dieses Metall verbindet einen hohen Lösungsdruck mit der angenehmen Eigenschaft, in amalgamiertem Zustande nur sehr schwer die H-Ionen aus der Lösung zu verdrängen: selbst verdünnte Mineralsäuren setzen keinen Wasserstoff in Freiheit.

Die Anode bestand aus Kohle und bildete gleichzeitig das Reaktionsgefäß. Ein Kohlezylinder von 20 cm Länge und einem Durchmesser von 12 cm wurde so ausgebohrt, daß die Wandstärke noch 1 cm und die des Bodens etwa 2 cm betrug. In diesem Zylinder von 10 cm lichter Weite wurde ein ca. 18 cm langes Kohlerohr von 5 cm lichter Weite und 0,5 cm Wandstärke mit Siegellack am Boden derart befestigt, daß in dem Zylinder ein innerer Raum von 5 cm Durchmesser und 18 cm Höhe von einem äußeren kranzartig umgeben ist. Der äußere Raum war für die Aufnahme der Depolarisationsflüssigkeit gedacht, wurde,

wie erwähnt, jedoch nicht benutzt. Der innere Raum diente zur Aufnahme des Elektrolyten, in den, von oben durch den Deckel des Gefäßes, das Zink als Stab von 0,5 cm Dicke hineinragte. Da die Untersuchungen sich auf Stromdichten beziehen, müssen wir, um die Stromstärke als Maß hierfür verwenden zu können, Sorge tragen, daß stets eine gleich große Oberfläche zur Stromerzeugung herangezogen wird. Dies wird am besten erreicht, indem man den Stab stets gleich weit in die Elektrolytlösung eintauchen läßt. In unserem Falle stieß der Zinkstab, der durch den Deckel eine Führung besaß, in der Flüssigkeit auf einen im Boden des Gefäßes befestigten Glasstab, so daß er immer ca. 3 cm eintauchte, da durch ein Überlaufsrohr eine immer gleich hohe Füllung des Gefäßes gewährleistet war. Durch die Führung des Zinkstabes, möglichst in der Mittellinie des Zylinders, wurde eine gleichmäßige Stromdichte an der Oberfläche der Kathode zu erreichen gesucht. Durch Kontaktstecker, die sowohl an der Kohle wie am Zink angebracht waren, konnte der Anschluß des Reaktionsgefäßes an die anderen Teile der Apparatur hergestellt werden. Diese bestand in einer Vorrichtung zur Messung des Einzelpotentiales der Kathode und in einem Stromkreise, bestehend aus einem passenden Schiebewiderstand und einem empfindlichen Amperemeter. Die Schaltung zur Messung des Potentiales entsprach der üblichen Anordnung. Ein Heber, gefüllt mit 1-normaler KCl-Lösung, führte von der Kathode zur Normalelektrode. Als solche wurde die sogenannte 1-normale Kalomelelektrode verwendet, die ein Potential von 0,56 Volt gegenüber der konventionellen Wasserstoffelektrode zeigt. Das Potential der Kette Zink | Lösung | Hg, worin demnach das Potential Hg | Lösung bekannt ist, wurde mit Hilfe der Kompensationsmethode gemessen, und dadurch das gesuchte Potential Zn | Lösung bestimmt. Die hierzu verwendeten Instrumente waren: ein Kurbelrheostat von Hartmann & Braun, ein Nullinstrument, das aus einem Amperemeter bestand, welches per Skalenteil $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Ampere anzeigte, und ein Akkumulator von 2 Volt Klemmenspannung. Der äußere Stromkreis des Elementes bestand, wie erwähnt, aus einem Schiebewiderstand und einem Milliamperemeter, das im Bedarfsfalle geshuntet wurde.

Die Aufnahme einer Kurve gestaltete sich folgendermaßen.

Zuerst wurde das Kohlegefäß, das bei der Herstellung stark ausgeglüht worden war, mit destilliertem Wasser gründlich ausgespült und stets gleich getrocknet durch Abtropfen und Aufsaugen des Wassers mit einem Schwamm. Darauf wurde der fragliche Elektrolyt, z. B. 1-normale KCl-Lösung in den mittleren Raum des Gefäßes bis zum Überlaufen aus dem Rohre eingefüllt.

Die Amalgamation des Zinkstabes mußte mit etlicher Vorsicht geschehen, da ein zu großer Überschuß, wie auch ein Mangel an Quecksilber auf der Oberfläche das Potential herabdrückt. Die guten Werte, d. h. reproduzierbare Werte, wurden bei folgendem Verfahren erhalten. Zuerst wurde das Zink mit schwacher Salzsäure abgebeizt und dann durch Verreiben von Quecksilber an der Oberfläche amalgamiert. Die Salzsäure wurde durch Wässern in fließendem Wasser wieder beseitigt. Nach diesem Vorgange sieht man an der Oberfläche des Metalles reines, oder auch schon zum Teil mit dem Zink legiertes Quecksilber. Wie die Erfahrung zeigte, konnte die Reproduzierbarkeit der Werte durch Entfernen dieses flüssigen Metallspiegels wesentlich erhöht werden.

Nach Einführung des Zinkstabes in die Lösung und nach Einschalten des Kontaktes wurde nun zuerst das Potential ohne Stromentnahme und dann fortschreitend bei den Stromstärken, die den Skalenteilen 10, 20, 30 usw. des Milliamperemeters entsprechen, gemessen. Wie weiter oben erwähnt, muß von einer Messung bis zur anderen immer die gleiche Zeit verstreichen. Da immer die gleichen Verrichtungen zu erledigen sind, bietet dieses Erfordernis keine großen Schwierigkeiten.

3. Kapitel.

Versuchsergebnisse.

Nachdem wir uns über die Apparatur und über das Zusammenwirken ihrer einzelnen Teile unterrichtet haben, wollen wir dazu übergehen, die erhaltenen Versuchsreihen aufzuzeichnen, und die dabei hervortretenden Eigentümlichkeiten notieren.

Um noch einmal kurz zu rekapitulieren, handelt es sich darum, Versuchsserien über das Abklingen des Potentiales von Primärelementen aufzunehmen. Wir wollten aus der eventuellen Ver-

schiedenheit der Werte Schlüsse über die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales machen. Um dies mit einigem Erfolg machen zu können, müssen wir die Verhältnisse in der Elektrolytflüssigkeit möglichst genau übersehen. Es kommen deshalb für unsere Versuche nur solche Salzlösungen in Frage, bei denen diese Voraussetzung erfüllt ist. Salze, die hydrolytisch gespalten sind und solche komplexer Natur haben wir nicht zur Untersuchung herangezogen.

Vielmehr wurden die Beobachtungen an Elektrolyten von einfacher Konstitution durchgeführt. Von den Salzen wurden die der Alkalien mit den Halogenwasserstoffsäuren verwandt. Diese liefern in Lösung eindeutig ein positives und ein negatives Ion, während z. B. Na_2HPO_4 wegen der hydrolytischen Spaltung zwei positive (Na^+ und H^+) und mehr negative Ionen (OH, PO_4, H_2PO_4, HPO_4) in von Konzentration und Temperatur abhängigen Mengen liefert. Nach Angaben von Landolt und Börnstein beträgt die H-Ionen-Konzentration der Alkali-Halogensalze nicht genau $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ bei 25° C. Solche Lösungen sind demnach nicht ganz neutral und wir haben eventuell das Vorhandensein von OH- und H-Ionen in nicht gleicher Konzentration zu berücksichtigen.

Die typischen Säuren liefern in wäßriger Lösung nicht eine solche Anzahl von Ionen, wie die hydrolytisch spaltbaren Salze, doch ist zu bedenken, daß, durch die stufenweise Dissoziation mehrbasischer Säuren, verschiedene Anionen in der Lösung vorhanden sein können. Bei Vergleichen zwischen den einzelnen Säuren ist natürlich der Dissoziationsgrad zu berücksichtigen.

In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen wurden zur Messung herangezogen Lösungen der

Neutralsalze . . . . NaCl, KCl, KBr, NaJ, Na_2SO_4, KNO_3;
Säuren . . . . . HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3, CH_3COOH.

Zu den Kurven ist noch folgendes zu bemerken: Die Beobachtungen wurden fast ausnahmslos bei 18° C durchgeführt. Die Konzentration der Lösungen ist in Molen pro Liter angegeben. Das Potential ist die Spannung der Kette Zn/Elektrolyt/Normal-Kalomelelektrode. Die Stromstärkeeinheit beträgt 0,33 Milliampere. Diese etwas krumme Zahl ergibt sich wegen der Notwendigkeit der Shuntung des Amperemeters.

Tabelle Nr. 1.

Elektrolyt Natriumchloridlösung.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode. T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		
	5-normal	1-normal	0,1-normal
0	1,231	1,188	1,167
10	1,209	„	1,026
20	„	„	1,011
30	„	„	1,005
40	„	1,122	0,999
50	1,199	„	
60	„	„	
70	„	„	
80	1,193	„	
90	„	„	
100	„	„	
110	„	„	
120	„	„	
130	1,187	„	
140	„	„	
150	„	„	

Tabelle Nr. 2.

Elektrolyt Kaliumchloridlösung.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode. T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		J	P	
	1-normal	0,1-normal		1-normal	0,1-normal
0	1,188	1,172	80	1,128	0,999
10	1,150	1,004	90	„	„
20	1,139	0,999	100	„	„
30	1,133	„	110	„	„
40	1,128	„	120	„	„
50	„	„	130	„	„
60	„	„	140	„	0,993
70	„	„	150	„	„

Tabelle Nr. 3.

Elektrolyt Kaliumbromidlösung.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode.

T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		
	5-normal	1-normal	0,1-normal
0	1,205	1,172	1,150
10	1,183	1,076	0,980
20	1,172	"	"
30	1,167	1,071	0,974
40	1,161	"	"
50	1,156	"	"
60	"	"	"
70	1,150	"	"
80	"	"	"
90	"	1,064	"
100	1,145	"	0,968
110	"	"	"
120	"	"	"
130	1,139	"	"
140	"	"	"
150	"	"	"

Tabelle Nr. 4.

Elektrolyt Natriumsulfatlösung.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode.

T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P
	2-normal
0	1,216
10	1,122
20	1,104
30	1,099
40—150	1,099

Tabelle Nr. 5. Elektrolyt Salzsäurelösung.
P = Potential der Kette Zn/Lösung/Normalelektrode. T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P			
	1-normal	0,5-normal	0,1-normal	0,01-normal
0	1,188	1,172	1,145	1,110
10	1,174	1,161	1,133	1,082
20	1,167	1,150	1,122	1,064
30	1,161	1,145	1,110	1,046
40	1,156	1,139	1,104	1,017
50	„	1,133	1,099	0,993
60	1,150	„	1,094	0,974
70	„	1,128	„	
80	„	„	1,088	
90	1,145	„	„	
100	„	„	1,082	
110	„	1,122	„	
120	1,139	„	„	
130	„	„	„	
140	„	„	„	
150	„	1,117	„	

Tabelle Nr. 6. Elektrolyt Bromwasserstofflösung.
P = Potential der Kette Zn/Lösung/Normalelektrode. T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		
	1-normal	0,1-normal	0,01-normal
0	1,172	1,139	1,099
10	1,161	1,128	1,076
20	1,156	1,117	1,046
30	1,150	1,110	1,017
40	1,145	1,104	0,993
50	1,139	1,099	0,974
60	„	1,094	0,929
70	1,133	1,088	0,878
80	„	„	
90	„	1,082	
100	„	„	
110	1,128	1,076	
120	„	„	
130	„	1,071	
140	„	„	
150	„	1,064	

Tabelle Nr. 7. Elektrolyt Schwefelsäurelösung.
P = Potential der Kette Zn/Lösung/Normalelektrode. T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P			
	1-normal	0,5-normal	0,1-normal	0,01-normal
0	1,216	1,200	1,177	1,167
10	1,195	1,183	1,156	1,133
20	1,183	1,167	1,145	1,082
30	1,174	1,161	1,133	0,993
40	1,172	1,156	1,128	0,916
50	1,167	„	1,122	
60	„	1,150	1,117	
70	1,161	„	1,110	
80	„	1,145	1,104	
90	„	„	„	
100	1,156	1,139	1,099	
110	„	„	1,094	
120	„	„	1,088	
130	1,150	1,133	1,082	
140	„	„	1,076	
150	„	„	1,071	

Tabelle Nr. 8. Elektrolyt Salpetersäurelösung.
F = Potential der Kette Zn/Lösung/Normalelektrode. T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		
	0,5-normal	0,1-normal	0,01-normal
0	1,177	1,172	1,172
10	1,167	1,161	1,139
20	„	1,150	1,094
30	1,161	1,145	1,046
40	1,156	1,139	0,999
50	„	1,133	0,936
60	1,150	1,128	0,838
70	„	1,122	
80	„	1,117	
90	1,145	1,110	
100	„	„	
110	„	1,104	
120	1,139	„	
130	„	1,099	
140	„	1,094	
150	„	1,088	

Tabelle Nr. 9.

Elektrolyt Essigsäurelösung.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode.

T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P	
	1-normal	0,1-normal
0	1,110	1,094
10	1,071	1,060
20	1,035	0,999
30	1,023	
40	1,004	
50	0,993	
60	0,986	

Schon bei nur flüchtiger Betrachtung der Tabellen fällt die Verschiedenartigkeit der Potentialerniedrigungen auf. Im folgenden mögen die Ursachen für das unterschiedliche Abklingen des Potentiales der verschieden zusammengesetzten Primärelemente einzeln erörtert werden.

4. Kapitel.

Einfluß der Konzentration.

Die Anordnung der Tabellen, wie sie in obiger Übersicht getroffen wurde, ist geeignet, die Abhängigkeit des Abfalles von der Konzentration deutlich hervortreten zu lassen. Ohne Ausnahme steigt die Steilheit des Potentialabfalles mit abnehmender Konzentration des Elektrolyten. Der Typus des Abfalles bleibt jedoch erhalten, so daß stets nach einem anfänglich steilen Abfall, bei weiterem Erhöhen der Stromdichte, das Potential keine sehr große Senkung mehr erfährt. Merkwürdigerweise machen die Säuren, sofern sie in geringer Konzentration verwendet werden, eine Ausnahme von dieser Regelmäßigkeit.

Wie weiter oben ausgeführt, kommt bei der Anwendung der osmotischen Theorie auf unsere Verhältnisse die Konzentrations-

polarisation zur Erklärung der Erscheinungen in Frage. Die Wirkung dieser stattfindenden Polarisation auf die Verschiedenheit unserer Resultate wurde jedoch stark vermindert, so daß wir jetzt schon den Schluß ziehen könnten, daß die Verschiedenheit der Kurven durch eine andere Erscheinung bedingt sei. Aber wir haben bei dieser Folgerung nicht berücksichtigt, daß die durch die verschieden großen Viskositäten der Lösungen bedingten verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten der Ionen von der Oberfläche der Kathode in die weitere Lösung hinein auf den Abfall des Potentiales von Einfluß sind.

Das Potential eines Metalles ist nach Gleichung (4) durch die Konzentration der gleichartigen Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode gegeben. Beim Betrieb eines Primärelementes entstehen nun solche Ionen, die den Metallstab zunächst wie eine Wolke umgeben und sein Potential herabsetzen. Öffnet man jedoch den Stromkreis etliche Zeit, so erholt sich das Potential beträchtlich. Diese Erscheinung beruht darauf, daß die Konzentration der Metallionen, durch Diffusion in die Lösung, an der Oberfläche der Elektrode abgenommen hat. Ein analoges Verhalten tritt nun auch bei unseren Versuchen auf. Wir bemühten uns, den Einfluß der Konzentrationspolarisation auf unsere Resultate dadurch auszugleichen, daß wir ihre Wirkung stets gleich groß machten, welches durch Ausführung der Versuche während eines stets gleichen Zeitintervalles geschah. Genauer betrachtet, wurde durch dieses Vorgehen jedoch nur die Zufuhr von potentialherabsetzenden Ionen für sämtliche Versuche gleich gemacht. Die in ihrer Auswirkung auf die Höhe des Potentiales ebenfalls wichtige Fortschaffung dieser Ionen in die weitere Lösung blieb unberücksichtigt. Sehen wir zu, ob die Verschiedenheit unserer Kurven auf dieser Diffusion beruhen kann.

Von der Erkenntnis ausgehend, daß die Ursache der Diffusion die Verschiedenheit der osmotischen Drucke in der Lösung ist, gelangt man zu folgender dieses Gebiet beherrschenden Formel:

$$(5) \qquad dn = -\frac{R \cdot T}{W \cdot q} \cdot \frac{dv}{dx} \cdot dt.$$

Hierin bedeutet dn die Anzahl Mole, die in der Zeit dt durch den Querschnitt q bei einem Konzentrationsgefälle von $\frac{dv}{dx}$ diffundieren.

Uns interessiert speziell die indirekte Proportionalität zwischen d n und W, dem inneren Reibungswiderstand der Flüssigkeit, welche besagt, daß je kleiner der innere Reibungswiderstand des flüssigen Mittels ist, eine desto größere Anzahl diskreter Teilchen sich pro Zeiteinheit vom Orte des höheren osmotischen Druckes nach dem des kleineren bewegen kann.

Die Diffusion der den Metallstab umgebenden Ionenwolke ist also durch die Viskosität der Lösung weitgehend bestimmt und diese hat so mittelbar einen Einfluß auf das Potential. Denn ist die innere Reibung der Lösung klein, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit groß und es werden stets viele der sich bildenden potentialherabsetzenden Ionen sofort aus der Umgebung der Kathode verschwinden, so daß der Metallstab nur von einer Lösung geringer Konzentration an eigenen Ionen umgeben ist und das Potential deshalb nicht stark herabgesetzt wird. Anders wenn der innere Reibungswiderstand groß ist. Dann werden nur wenige der sich bildenden Ionen verschwinden und die Konzentration an potentialherabsetzenden Ionen in unmittelbarer Nähe der Kathode wird groß sein, was gemäß Gleichung (4) zu einer starken Herabsetzung des Potentiales führen muß. Wir sehen also, daß in einer Lösung mit kleiner innerer Reibung die Kurve Potential / Stromdichte einen weniger steilen Abfall zeigen wird, wie diejenige einer Lösung mit großer innerer Reibung.

Bei der Verminderung der Konzentration der Lösungen tritt nun bei den meisten Substanzen auch eine Verminderung des inneren Reibungswiderstandes ein. Diese Widerstandverminderung bewirkt, daß Ionen oder sonstige gelöste Körper leichter in die weitere, weniger konzentrierte Lösung diffundieren können.

Unsere Metallionen würden also bei einer 0,1-normalen Lösung schneller von Oberfläche des Metallstabes fortdiffundieren, wie in einer 1-normalen Lösung. Durch dieses Verhalten würde sich das Potential in der ersteren Lösung schneller erholen, wie in der 1-normalen. Dies will mit anderen Worten besagen, das Element mit der 0,1-normalen Lösung als Elektrolyt würde bei sonst gleichen Bedingungen, gleicher Belastung, gleicher Temperatur usw., einen schwächeren Abfall des Potentiales zeigen wie dasjenige mit der 1-normalen Lösung, weil eben die das Potential herabsetzenden Ionen schneller aus der unmittelbaren Umgebung der Elektrode verschwinden.

Schauen wir unsere Tabellen daraufhin an, so finden wir, daß ein solches Verhalten nie beobachtet werden konnte. Im Gegenteil, die weniger konzentrierten Lösungen zeigen stets den stärksten Abfall der Potentiale.

Damit erweist sich, daß die, durch die verschiedene Konzentration der Lösung bedingte, variierende Diffusionsgeschwindigkeit nicht für das verschiedene Abklingen der Potentiale der Zellen verantwortlich gemacht werden kann. Diese Erscheinung ist vielmehr in ihrer Wirkung entgegengesetzt derjenigen, welche durch die Kurven zum Ausdruck gelangt und beeinträchtigt nur deren volle Auswirkung.

Auf Grund unserer Erörterungen und der vorstehenden Versuchsergebnisse ist es uns jetzt erlaubt, festzustellen, daß es außer der Konzentrationspolarisation noch eine andere Art der Polarisation gibt, die wir in Übereinstimmung mit der Literatur als „Chemische Polarisation" bezeichnen wollen. Über das Wesen dieser Polarisation lassen unsere Versuche den Schluß zu, daß sie um so stärker auftritt, je weniger konzentriert die Elektrolytflüssigkeit der elektrischen Zelle ist.

Hiermit haben wir einen Teil unserer Aufgabe, nämlich denjenigen, der nach dem Vorhandensein einer chemischen Polarisation fragte, gelöst. Der Lösung der weiteren Frage, die das Wesen dieser Erscheinung betrifft, werden wir näher kommen, wenn wir unsere Versuchsresultate genauer betrachten und einen Zusammenhang mit der Potentialbildungsgeschwindigkeit herstellen.

5. Kapitel.

Einfluß der Art des Elektrolyten.

Über diese Beziehung haben wir uns bei der Ableitung des Begriffes der chemischen Polarisation bereits Klarheit verschafft. Es ergab sich, daß die Polarisation durch die Verschiedenheit von Bildungs- und Ausgleichsgeschwindigkeit der Potentialdifferenz hervorgerufen wird.

Wir konnten dort auch zeigen, wie sich eine Verschiedenheit der Potentialbildungsgeschwindigkeit auf den Abfall des Potentiales bei Belastung auswirken würde, sofern die Wirkung der

Konzentrationspolarisation in angegebener Weise reguliert wird. Wir fanden, daß stets einer hohen Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales ein schwacher Potentialabfall entspricht und daß umgekehrt eine kleinere Bildungsgeschwindigkeit einen steileren Abfall hervorruft.

In Erkenntnis dieser Zusammenhänge können wir das Resultat unserer Versuche, das wir zu Ende des letzten Kapitels formulierten, auch mit anderen Worten ausdrücken. Statt zu sagen, daß eine chemische Polarisation existiert, und daß ihre Größe von der Elektrolytkonzentration abhängt, können wir feststellen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales nicht stets gleich groß ist, sondern von der Konzentration der das Metall umgebenden Elektrolytkonzentration in der Weise abhängig ist, daß eine höhere Konzentration eine größere Bildungsgeschwindigkeit bedingt.

Wir bemerken, daß wir durch diese Feststellung einen Teil der Aufgabe, die wir uns ganz zu Anfang für diesen Abschnitt stellten, gelöst haben.

Den tieferen Grund dieser Abhängigkeit und zugleich einen Hinweis auf den Mechanismus der Potentialbildung erhalten wir, wenn wir unsere Beobachtungen noch mit anderen Eigenschaften als der Konzentration der Lösung in Beziehung setzen.

Im Inneren eines Elektrolyten haben wir uns verschiedene Bestandteile vorzustellen. Einmal sind die Moleküle des Lösungsmittels vorhanden, dann aber auch Ionen aus dem aufgelösten Salz, denn die elektrostatische Anziehungskraft der einzelnen Ionen, welche in der festen Substanz genügt, um der Wärmebewegung standzuhalten, ist durch das Auflösen des Körpers in Wasser soweit herabgemindert worden, daß die Ionen in mehr oder weniger hydratisiertem Zustande in Freiheit gesetzt worden sind.

Ebenfalls finden wir noch undissoziierte Salzmoleküle, deren Konzentration jedoch in wenig konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte verschwindend klein ist, so daß diese Salze praktisch in ihre in den Kristallgittern schon vorgebildete Ionen dissoziiert sind.

Unsere Aufgabe besteht nun offenbar darin, zu suchen, welche von diesen Elektrolytbestandteilen die Potentialbildung beeinflussen.

Schauen wir nach, ob das Lösungsmittel als solches für die beobachteten Eigenschaften verantwortlich gemacht werden kann.

Nehmen wir an, das Lösungsmittel bestimme durch seine Konzentration die Geschwindigkeit der Potentialbildung, so müßten wir folgern, daß in den Lösungen, die eine höhere Lösungsmittelkonzentration besitzen, nämlich in den verdünnteren, die Bildungsgeschwindigkeit größere Werte haben, wie in den an Lösungsmitteln weniger, aber an Salzen hoher konzentrierten Lösungen. Dies ist aber nach der erwähnten Konzentrationsabhängigkeit nicht der Fall.

Wir können demnach schließen, daß das Lösungsmittel, in unseren Versuchen stets Wasser, keinen direkten Einfluß auf die Potentialbildung hat, denn nach dem Grundsatze der chemischen Kinetik, der sich auch thermodynamisch begründen läßt, entspricht einem höheren Partialdruck oder einer höheren Konzentration stets eine größere Reaktionsgeschwindigkeit, und das wäre in unserem Falle nicht so.

Wir werden auf diese Weise dazu geführt, einzusehen, daß der Einfluß des Lösungsmittels nur mittelbarer Natur sein kann.

Dies will besagen, daß ein anderer Bestandteil der Lösung auf die Bildungsweise des Potentiales einwirkt und daß das Lösungsmittel mit diesem Bestandteil in Beziehung steht. Am einfachsten stellt man sich dies in der Weise vor, daß man annimmt, daß das Lösungsmittel die aktiven Komponente, die die Bildungsgeschwindigkeit bestimmt, im Elektrolyten verdünnt. Die Konzentrationsabhängigkeit erklärt sich dann zwanglos, denn durch Vermehrung des Lösungsmittels wird der Partialdruck der aktiven Komponente der Lösung herabgesetzt und dadurch die Bildungsgeschwindigkeit, gemäß dem erwähnten Satze der chemischen Kinetik, herabgesetzt.

Welches ist aber nun die aktive Komponente? Nachdem es das Lösungsmittel nicht sein kann, bleiben uns noch die undissoziierten Salzmoleküle und die Ionen, deren wir diese Eigenschaft zuerkennen können.

Wir nehmen mit Berechtigung an, daß in Lösungen geringer Konzentration, zumal von solchen starker Elektrolyte die Anzahl der undissoziierten Salzmoleküle außerordentlich klein ist. Es bereitet deshalb Schwierigkeiten, sich vorzustellen, daß diese

wenigen undissoziierten Teilchen die von uns beobachteten Erscheinungen hervorrufen sollen. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die uns zur Erklärung einzig noch verbleibenden Bestandteile der Lösung, die Ionen, die Bildungsgeschwindigkeit der Potentiale bestimmen, eine Folgerung, die durch unsere Versuche weitgehend bestätigt wird.

Rein gedanklich ist es wenig wahrscheinlich, daß beide Ionenarten, die Kationen und die Anionen, einen gleichen Einfluß auf das Potential haben. Denn nimmt das Metall an einem Vorgange chemischer Natur teil, der die Ursache der Potentialbildung ist, und dessen eine Komponente eine Ionenart der Lösung ist, beispielsweise die positiven Ionen, so ist kaum anzunehmen, daß das Metall auch mit den elektrisch entgegengesetzt geladenen Ionen in Wechselwirkung tritt

Es handelt sich demnach im folgenden darum, den Einfluß festzustellen, den die verschiedenen Ionen auf die Potentialbildungsgeschwindigkeit ausüben. Zu diesem Zwecke ordnen wir unsere Beobachtungen in der Weise, daß wir die Werte, die der gleichen effektiven Konzentration der verschiedenen Lösungen entsprechen, zusammenstellen. Es resultierten dann die Tabellen Nr. 10—16.

Gemäß unseren Überlegungen dürfte es interessant sein, zu untersuchen, ob die Potentialbildungsgeschwindigkeit von beiden Arten Ionen, von den positiven und negativen, der Lösung gleich stark beeinflußt wird, oder ob einer Art ein hervorragender Anteil zugesprochen werden muß.

Wir erreichen dieses Ziel dadurch, daß wir den Potentialabfall in Abhängigkeit von der Stromdichte von solchen Elementen vergleichen, deren Elektrolyte verschiedene Kationen, aber die nämlichen Anionen in derselben Konzentration besitzen.

In Tabelle Nr. 10 ist dieser Vergleich durchgeführt. Es wurden dort die Abfallkurven in 1-normalen und 0,1-normalen Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid nebeneinander gestellt. Es zeigt sich, daß die Kurven bis auf geringe Abweichungen ganz genau denselben Verlauf haben.

In Erwägung unserer Feststellung, daß wir einen Einfluß des Elektrolyten auf die Potentialbildung den Ionen der Lösung zuschreiben müssen, können wir auf Grund dieses Versuchsresultates

Tabelle Nr. 10.
P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normalelektrode.
T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P			
	NaCl		KCl	
	1-normal	0,1-normal	1-normal	0,1-normal
0	1,188	1,167	1,188	1,172
10	„	1,026	1,150	1,004
20	„	1,011	1,139	0,999
30	„	1,005	1,133	„
40	1,122	0,999	1,128	„
50	„		„	„
60	„		„	„
70	„		„	„
80	„		„	„
90	„		„	„
100	„		„	„
110	„		„	„
120	„		„	„
130	„		„	„
140	„		„	0,993
150	„		„	„

nicht umhin, anzunehmen, daß von den beiden Ionenarten das negative einen wesentlicheren Einfluß ausübt wie das positive. Denn trotzdem in den in Tabelle Nr. 10 wiedergegebenen Versuchen das positive Ion des Elektrolyten das eine Mal das Natriumion, das andere Mal das Kaliumion war, zwei Ionen, die sich in ihrem Bau wesentlich unterscheiden, resultieren die gleichen Potentialabfallkurven, eine Erscheinung, die wir nur durch die Annahme erklären können, daß das bei beiden Versuchen in gleicher Konzentration vorhandene Chlorion die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales bestimmt.

Eine notwendige Folgerung dieser Annahme wäre, daß der Potentialabfall sofort eine andere Form annimmt, wenn das negative Ion des Elektrolyten variiert wird. Die Tabelle Nr. 11 zeigt, daß dies auch tatsächlich der Fall ist und bestätigt somit das obige Ergebnis.

Tabelle Nr. 11.
P = Potential der Kette Zn / Lösung / Kalomelelektrode.
T = 18° C.
Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P		
	KCl	KBr	KNO_3
	0,1-normal	0,1-normal	0,1-normal
0	1,172	1,150	1,124
10	1,004	0,980	0,944
20	0,999	„	0,934
30	„	0,974	0,930
40	„	„	„
50	„	„	„
60	„	„	„
70	„	„	„
80	„	„	„
90	„	„	„
100	„	0,968	„
110	„	„	„
120	„	„	„
130	„	„	„
140	0,993	„	„
150	„	„	„

Wir können demnach feststellen, daß der Einfluß des Elektrolyten einer elektrischen Zelle auf den Potentialabfall des kathodischen Metalles bei Stromentnahme im wesentlichen auf die Wirkung des negativen Ions der Lösung zurückgeht. Diese Feststellung befähigt uns auf Grund früherer Überlegungen die Aussage zu machen, daß die Potentialbildungsgeschwindigkeit in der Hauptsache von den Anionen der Lösung bedingt ist.

Den obigen Beobachtungen, die eine ziemlich klare Deutung zulassen, stehen folgende gegenüber, für die dies nicht so sehr der Fall ist.

Tabelle Nr. 12 gestattet den Vergleich zwischen dem Potentialabfall von elektrischen Zellen, deren Elektrolyte das eine Mal aus einer Säure, das andere Mal aus einer Neutralsalzlösung bestehen. Die Säure und das Salz stehen hierbei in der Beziehung

Tabelle Nr. 12.

P = Potential der Kette Zn / Lösung / Normal-Kalomelektrode.

T = 18° C.

Stromstärkeeinheit = 0,33 mA.

J	P			
	HCl	KCl	HCl	KCl
	1-normal	1-normal	0,1-normal	0,1-normal
0	1,188	1,188	1,145	1,172
10	1,174	1,150	1,133	1,004
20	1,167	1,139	1,122	0,999
30	1,161	1,133	1,110	„
40	1,156	1,128	1,104	„
50	„	„	1,099	„
60	1,150	„	1,094	„
70	„	„	„	„
80	„	„	1,088	„
90	1,145	„	„	„
100	„	„	1,082	„
110	„	„	„	„
120	1,139	„	„	„
130	„	„	„	„
140	„	„	„	0,993
150	„	„	„	„

zueinander, daß beide bei der elektrolytischen Dissoziation das gleiche negative Ion liefern.

Wenn die Regel, die wir bei den analogen Beobachtungen an Neutralsalzlösungen fanden, auch in diesem Falle anwendbar wäre, so müßten wir finden, daß die Werte der Tabelle Nr. 12 sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden, denn sie entsprechen ja stets Lösungen, die gleiche Anionen in gleicher Gesamtkonzentration enthalten.

Dies ist jedoch bei weitem nicht der Fall, sowohl der allgemeine Charakter, wie auch die einzelnen Werte für Kaliumchloridlösung unterscheiden sich wesentlich von den entsprechenden der Salzsäurelösung. Die Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Lösung bedingt offenbar einen anderen Abfall des Potentiales

wie er in Lösungen von Neutralsalzen auftritt. Wir stellen die Tatsache dieser Erscheinung fest, ohne eine Erklärung zu versuchen. Die Ursache mag in der verschiedenen Dissoziation von Säure und Neutralsalz, oder in verschiedenartiger gegenseitiger elektrostatischer Beeinflussung der Ionen beruhen.

Wegen dieser Erscheinung sind Vergleiche zwischen Messungen, die an Säurelösungen vorgenommen wurden, mit solchen an Neutralsalzen nicht geeignet, um über die Wirkung der einzelnen Anionen Aufschluß zu erhalten. Um dieser Aufgabe gerecht zu werden, vergleichen wir zweckmäßigerweise nur Werte, die sich auf Neutralsalze beziehen unter sich, und solche die sich auf Säuren beziehen unter sich, und untersuchen, welche Regelmäßigkeiten wir in beiden Fällen feststellen können.

Die Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit unserer Kurven führte uns nicht dazu, einen Unterschied zwischen Neutralsalz- und Säurelösungen festzustellen. Wir sehen denn auch jetzt bei näherem Betrachten, daß ein solcher in dieser Hinsicht nicht existiert, daß vielmehr Säurelösungen auch bei Verminderung der Konzentration einen stärkeren Abfall der Stromdichte-Potentialkurve erleiden, genau wie die Neutralsalzlösungen.

Unsere Ausführungen sind jetzt so weit gediehen, daß wir dazu übergehen können, den spezifischen Einfluß der einzelnen Anionen auf unsere Kurven und damit auf die Potentialbildungsgeschwindigkeit zu bestimmen. Wir wollen hierbei in der Weise vorgehen, daß wir zuerst den Einfluß einiger Ionen in neutralem und dann in saurem Medium untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die Tabellen Nr. 13—16 angelegt.

Die Betrachtung der Tabellen zeigt, daß, wie wir schon eingangs erwähnten, der Abfall des Potentiales variiert mit dem Wechsel der Anionen.

Tabelle Nr. 13.

Abfall des Potentiales über Stromstärke 0—150.

HCl	0,1-normale Lösung	0,063 Volt
HBr	„ „ „	0,074 „
HNO_3	„ „ „	0,084 „
H_2SO_4	„ „ „	0,106 „

Tabelle Nr. 14.

Abfall des Potentiales über Stromstärke 0 — 150.

KCl	0,1-normale Lösung	0,179 Volt
KBr	„ „ „	0,182 „
KNO_3	„ „ „	0,182 „

Tabelle Nr. 15.

Abfall des Potentiales über Stromstärke 0 — 40.

HCl	0,01-normale Lösung	0,093 Volt
HBr	„ „ „	0,106 „
HNO_3	„ „ „	0,173 „
H_2SO_4	„ „ „	0,251 „

Tabelle Nr. 16.

Abfall des Potentiales über der Stromstärke 0 — 150.

HCl	1-normale Lösung	0,049 Volt
HBr	„ „ „	0,044 „
H_2SO_4	„ „ „	0,066 „

In neutraler Lösung bedingt, wie Tabelle Nr. 14 zeigt, die Anwesenheit von Chlorionen einen geringeren Abfall wie bei dem Vorhandensein von Bromionen beobachtet wurde. Nitrationen lassen das Potential noch etwas tiefer fallen, wie die Bromionen.

Mit anderen Worten können wir also sagen, daß Lösungen von Chlorionen eine höhere Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales bedingen, wie solche von Bromionen oder Nitrationen.

Dies in neutralen Lösungen. Es zeigt sich jedoch bemerkenswerter Weise, daß auch die Werte, die sich auf Säuren beziehen, genau dasselbe Verhalten zeigen. Wie die Tabellen Nr. 13, 15 und 16 dartun, ist die Potential-Bildungsgeschwindigkeit bei allen Konzentrationen in Chlorionenlösungen am größten, es folgen dann Brom-, Nitrat- und Sulfat-Ionen in immer dieser Reihenfolge.

Durch diese Feststellung haben wir das schon weiter oben hervorgehobene Resultat, daß die Potential-Bildungsgeschwindigkeit im wesentlichen von den negativen Ionen abhängt in der

Weise präzisiert, daß wir die Wirkungen verschiedener Ionen miteinander verglichen haben.

Die Ergebnisse dieses Kapitels zusammenfassend, können wir sagen, daß wir auf Grund unserer Versuchsergebnisse und Überlegungen dahin geführt wurden, den schon früher festgestellten Einfluß des Elektrolyten auf den Potentialabfall im wesentlichen den negativen Ionen der Lösung zuzuschreiben. Dies bedeutet, daß auch die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales eine Funktion des negativen Ions ist. Wir verglichen im weiteren die Potential-Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von etlichen verschiedenen Anionen.

Wir haben hiermit auch den zweiten Teil unserer Frage über die Potentialbildung erledigt.

B. Untersuchung von Ruhepotentialen.

1. Kapitel.

Methode.

Schon ganz zu Anfang unserer Ausführungen bei der Problemstellung führten wir aus, daß die osmotische Theorie der Potentialbildung uns nicht in die Lage setzt, die Potentiale zu erklären, die bei der Berührung von Metallen mit Lösungen entstehen, die keine solche Ionen enthalten, wie das Metall sie liefern könnte. Der mathematische Ansatz dieser Theorie verliert in solchen Fällen seinen Sinn.

Wir hatten diese Tatsache als Bindeglied zwischen dem ersten und zweiten Teil der Arbeit bezeichnet, denn es handelt sich in beiden Fällen um Untersuchungen von Erscheinungen, die sich nicht aus der osmotischen Theorie ableiten lassen.

Wie weiter oben eingehend dargelegt wurde, erhalten wir mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen einen ganz allgemeinen Ansatz, der die Wärmetönung einer Reaktion mit der Höhe des Potentiales verbindet. Wir mußten aber feststellen, daß uns in unserem Falle die zur erfolgreichen Anwendung der erwähnten Beziehung nötigen Unterlagen fehlen, so daß, trotz prinzipieller Gültigkeit des Ansatzes, eine Berechnung des Potentiales nicht gelingt.

Es ist zwar der Versuch gemacht worden — wir werden in

einem anderen Zusammenhang näher darauf eingehen — die osmotische Theorie auch auf diese Art von Potentialen anzuwenden, aber im ganzen können wir doch feststellen, daß unsere theoretischen Vorstellungen von Potentialen der Metalle gegen fremdionige Elektrolytlösungen sehr wenig entwickelt sind.

Es schien deshalb, auf Grund des vorstehend erwähnten Zusammenhanges, interessant, nachzusehen, ob nicht ähnliche Abhängigkeiten des Ruhepotentiales bestehen, wie wir im vorgehenden Teile bei der Potentialbildungsgeschwindigkeit feststellten. Mit anderen Worten, wir möchten die Einflüsse der Konzentration und der Art des Elektrolyten auf die Höhe des Ruhepotentiales von Metallen in fremdionigen Elektrolyten bestimmen. Es handelt sich also darum, das Ruhepotential eines Metalles in verschiedenen Elektrolyten zu messen.

Die Ausführung dieser Versuche bietet in experimenteller Hinsicht keine Schwierigkeiten. Wir können die Apparatur, der wir uns im vorgehenden Teil bedienten, auch hier benützen, mit der Abänderung, daß wir dem Element keinen Strom entnehmen, also den äußeren Stromkreis nie schließen.

Die Versuche werden zweckmäßigerweise mit solchen Metallen als Kathode durchgeführt, die keinen so hohen Lösungsdruck besitzen, daß sie die Elektrolytlösung unter Wasserstoffentwicklung zersetzen, was, wie weiter oben ausgeführt, zu unliebsamen Komplikationen führt. Wir haben aus diesem Grunde die in folgendem beschriebenen Versuche mit Cu-Metall durchgeführt.

Als Elektrolytlösungen wurden in Analogie zu den früheren Versuchen Lösungen

der Neutralsalze . . . . NaCl, KCl, KBr, KF, Na_2SO_4,
und der Säuren . . . . HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, CH_3COOH

verwendet.

Die Ausführung eines Versuches gestaltete sich etwa folgendermaßen. Zuerst wurde die Elektrolytlösung in den Kohlezylinder eingefüllt. Die Verwendung dieses Kohlezylinders war nicht unbedingt erforderlich, da wir keinen Strom aus dem Element zu entnehmen gedachten, jedoch wegen der daran angebrachten Vorrichtungen zur Potentialmessung sehr bequem. Darauf wurde das Cu-Metall als Stab von ca. 5 mm Durchmesser in die Lösung getaucht, und hierauf die Potentialdifferenz des Kupfers und des

Quecksilbers einer 1-normalen Kalomelelektrode, die durch einen Heber mit der Elektrolytlösung in Verbindung stand, gemessen. Der Metallstab wurde vor dem Versuch gereinigt und mit Salzsäure abgebeizt, jedoch wieder sorgfältig von anhaftender Säure befreit.

Zu den auf diese Weise erhaltenen Resultaten, die in Tabelle Nr. 17 wiedergegeben sind, ist noch zu bemerken, daß die Versuche bei einer Temperatur von 18° C vorgenommen wurden und daß das Potential der Kette Cu / Lösung / Kalomelelektrode gemessen wurde. Die Konzentration ist in Molen pro Liter Lösung angegeben.

2. Kapitel.

Einfluß der Konzentration.

Schauen wir die unsere Versuchsresultate wiedergebenden Werte der Tabelle Nr. 17 näher an, so finden wir, daß sie alle einen gleichsinnigen Abfall zeigen. Das Potential des Cu gegen Säuren sowohl wie gegen Neutralsalze fällt mit wachsender Verdünnung der Elektrolytlösung. Der Abfall erinnert entfernt an die Kurve einer logarithmischen Funktion.

Tabelle Nr. 17.

Konzentration	Potential der Kette Cu / Lösung / Normal-Kalomelelektrode									
	KBr	HBr	KCl	NaCl	HCl	KF	Na_2SO_4	HNO_3	H_2SO_4	CH_3COOH
0,01-n.	0,188	0,010	0,160	0,160	0,046	0,150	0,080	0,042	0,036	
0,1-n.	0,326	0,186	0,204	0,204	0,100	0,160	0,112	0,074	0,052	0,052
0,2-n.	0,336	0,226	0,225	0,220	0,126	0,164	0,126	0,094	0,064	0,054
0,5-n.	0,354	0,280	0,254	0,248	0,182	0,174	0,148	0,128	0,082	0,062
1-n.	0,374	0,328	0,292	0,280	0,236	0,190	0,170	0,152	0,090	0,074
2-n.			0,335	0,312	0,296	0,228	0,200		0,102	
3-n.			0,355	0,338	0,328	0,266			0,112	
4-n.			0,362	0,360	0,352	0,312			0,120	
5-n.				0,382	0,370				0,132	

Dieses Resultat unserer Beobachtungen gestattet uns den Versuch, den Geltungsbereich der osmotischen Theorie auch auf die Potentiale von Metallen gegen fremdionige Elektrolyten zu erweitern, kritisch zu betrachten. Wir denken hier an die Annahme, daß die zur Anwendung der osmotischen Theorie notwendigen

Metallionen, in unserem Falle also die Kupferionen, als Verunreinigung in den aufgelösten Salzen vorhanden waren. Nach dieser Ansicht wäre das Potential eines Kupferstabes in einer Kaliumchloridlösung durch die zufällig in dieser Lösung sich befindenden Kupferionen bestimmt.

Ob starke Beweisgründe für diese Theorie herbeigebracht werden können, scheint fraglich, denn die Annahme von Kupferionen, wenn auch in nur geringer Konzentration in sorgfältig gereinigten Präparaten, dürfte doch Schwierigkeiten gegenüberstehen.

Möge dieser Theorie nicht jede Grundlage mangeln, so zeigt sich doch, daß sie den vorstehenden Resultaten der Versuche nicht gerecht zu werden vermag. Ja, die folgende Überlegung wird erweisen, daß sie sogar andere Ergebnisse erwarten ließe, als tatsächlich beobachtet wurden.

Die einzelnen Lösungen verschiedener Konzentration für unsere Versuche wurden hergestellt, indem zuerst eine konzentriertere Lösung durch sorgfältiges Einwägen und nachheriger quantitativer Analyse gemacht wurden, die dann durch sinngemäßes Verdünnen die weniger konzentrierten Lösungen lieferte.

Wäre nun in der ersten Lösung eine bestimmte Anzahl Kupferionen vorhanden gewesen, so müßte deren Konzentration in den anderen Lösungen auf ein der Verdünnung entsprechendes Maß vermindert worden sein. Diese geringere Kupferionenkonzentration würde gemäß Formel (4) ein höheres Potential des Kupfers in der weniger konzentrierten Lösung bedingen. Unsere Versuche zeigen aber genau die entgegengesetzte Erscheinung, indem die hervorragendste Regelmäßigkeit, die aus der Tabelle Nr. 17 hervortritt, in einem Rückgang des Potentiales des Kupfers bei verringerter Elektrolytkonzentration besteht. Die Annahme, daß Verunreinigungen der Substanz das Potential von Metallen in solchen Fällen bestimmen, in denen die Elektrolytlösung keine Ionen des Metalles enthält, ist demnach für unsere Versuche nicht zutreffend.

Mit dieser Schlußfolgerung, daß die osmotische Theorie auch unter obiger Annahme nicht zur Erklärung unserer Potentiale dienen kann, stellen wir fest, daß uns dadurch jede theoretische Handhabe zum Verständnis von Potentialen von Metallen gegen fremdionige Elektrolytlösungen fehlt. Erst durch Überlegungen,

die in einem späteren Teil dieser Arbeit gemacht werden, kommen wir zu einer teilweisen Erklärung dieser Potentialbildung.

Unsere bisherigen Beobachtungen lassen sich dahingehend zusammenfassen, daß die Konzentration der Elektrolytlösung auf die Höhe des Potentiales von Kupfer gegen fremdionige Elektrolytlösungen einen Einfluß ausübt, und zwar in der Weise, daß eine höhere Konzentration auch eine höheres Potential bedingt. Im weiteren konnten wir zeigen, daß die Annahme, das Potential des Kupfers sei durch Kupferionen bestimmt, die als Verunreinigungen in der Lösung vorhanden seien, in den untersuchten Fällen nicht zutrifft.

3. Kapitel.

Einfluß der Art des Elektrolyten.

Bei dem Versuche, aus den Werten noch weitere Regelmäßigkeiten abzulesen, finden wir, daß eine so einfache und übersichtliche Abhängigkeit, wie der Konzentrationseinfluß, nicht mehr vorhanden ist.

Bei näherem Betrachten finden wir jedoch Andeutungen gewisser Regelmäßigkeiten, die hier nicht unerörtert bleiben mögen.

Wir finden zunächst keinen Unterschied in der Größenordnung zwischen den Potentialen, die sich auf Säuren und denen, die sich auf Neutralsalze beziehen. Der Abfall des Potentiales mit wachsender Verdünnung der Elektrolytlösung zeigt für die Potentiale des Kupfers gegen Säure- sowie gegen Neutralsalzlösungen ebenfalls denselben Charakter.

Von größerer Bedeutung, wie die eben erwähnte Beobachtung, ist vielleicht die Tatsache, daß das Potential des Kupfers in Lösungen von NaCl, KCl und HCl ähnliche Werte zeigt. In diesem Verhalten liegt vielleicht ein Hinweis darauf, daß die Höhe des Potentiales von Metallen von den negativen Ionen der Lösung wesentlich beeinflußt wird.

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen wir bei der Betrachtung der Potentiale in Salz- und Schwefelsäurelösungen.

Bekanntlich entspricht die Konzentration der H-Ionen einer 2-normalen Schwefelsäurelösung ungefähr derjenigen einer 1-normalen Salzsäurelösung. Wenn nun die positiven Ionen, also die Wasserstoffionen in unserem Falle einen überragenden

Einfluß auf die Höhe des Potentiales hätten, so müßten die Potentiale des Kupfers gegenüber diesen beiden Lösungen annähernd gleiche Werte haben. Der Versuch zeigt, daß dies nicht der Fall ist, so daß wir mit einiger Berechtigung annehmen dürfen, daß der Einfluß, den die Elektrolytlösung auf die Höhe des Potentiales hat, vornehmlich den Anionen zuzuschreiben ist. Diese Folgerung nimmt in Analogie mit früheren Erörterungen Abstand von der Annahme, daß die Beeinflussung des Potentiales von den undissoziierten Molekülen ausgehe.

Wir können unsere letzten Überlegungen kurz zusammenfassend feststellen, daß uns unsere Versuche Andeutungen dafür zu geben scheinen, daß das Potential des Kupfers gegen fremdionige Elektrolytlösungen im wesentlichen von den Anionen der Lösung bestimmt wird.

C. Untersuchung von Lösungsgeschwindigkeiten.

Die nachstehenden Versuche sollen, wie schon eingehend erwähnt wurde, dazu dienen, festzustellen, ob Beziehungen bestehen zwischen der Reaktion des Metalles, wenn es sich elektromotorisch betätigt, und derjenigen, wenn es ohne elektrische Begleiterscheinungen mit einer Elektrolytlösung in Wechselwirkung tritt.

Es wäre nämlich von ganz besonderem Interesse, wenn sich erweisen würde, daß die beiden oben erwähnten Reaktionen von derselben Art wären. Die Resultate unserer Versuche in den vorangehenden Teilen würden dadurch, wie in einem folgenden Kapitel näher ausgeführt wird, eine interessante Beleuchtung erfahren.

M. Centnerszwer (Z. f. El. Ch. *35*, 695 [1929]) hat solche Untersuchungen an passiviertem Aluminium durchgeführt. Seine Versuche berechtigten den Schluß, daß die Auflösungsreaktion von passivem Aluminium in beiden Fällen, also mit und ohne gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung, die nämliche ist, da sich in beiden Fällen die gleichen Regelmäßigkeiten zeigten. In Analogie hierzu dachten wir, auch an aktivierten Metallen einen ähnlichen Effekt nachweisen zu können. Es möge jedoch schon hier vorwegnehmend gesagt sein, daß sich diese Vermutung nicht bestätigte, indem durch unsere Versuche eine deutliche Verschiedenheit der

beiden Reaktionen nachgewiesen wird. Die von Centnerszwer beobachteten Erscheinungen scheinen demnach mit den Passivitätswirkungen in Zusammenhang zu stehen.

Zum Vergleich der Reaktion bei der elektromotorischen Betätigung eines Metalles mit derjenigen, die ohne elektrische Erscheinungen verläuft, eignet sich wohl die Untersuchung der Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles am besten. Wir machen hierbei die Annahme, daß, wenn durch Veränderung eines Faktors die Reaktionsgeschwindigkeiten sich in zwei Fällen entgegengesetzt ändern, auch die Reaktionen selbst verschiedenartig sein müssen.

Wir können demnach unsere nächste Aufgabe präzisieren, daß wir die Auflösungsgeschwindigkeiten der Metalle mit und ohne gleichzeitiger elektromotischer Betätigung zu untersuchen und zu vergleichen haben.

Die Gesetzmäßigkeiten, die die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalles bei gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung beherrschen, haben wir bereits festgestellt, denn die Auflösungsgeschwindigkeit entspricht der Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales. Beide Erscheinungen, die Auflösung des Metalles und die Bildung des Potentiales, kommen dadurch zustande, daß sich Gitterelemente aus ihrem Verband lösen und in die das Metall umgebende Lösung treten. Ist die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales groß, so treten im arbeitenden Element pro Zeiteinheit viele Ionen aus dem Metalle in die Lösung, was mit anderen Worten nichts anderes besagen will, als daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles groß ist. Wir sehen demnach, daß die Potentialbildungsgeschwindigkeit ein Maß für die Auflösungsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung des Metalles ist, und daß deshalb die Gesetzmäßigkeiten, die für die Bildung der Potentiale gelten, sich auf die Auflösungsgeschwindigkeiten übertragen lassen.

In Verfolgung dieses Gedankens können wir feststellen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit eines Metalles bei gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung auf Grund unserer Versuche über Potentialbildungsgeschwindigkeiten um so größer ist, je konzentrierter die das Metall umgebende Elektrolytlösung ist, und im wesentlichen von den Anionen der Lösung abhängig ist.

Nachdem wir, auf Grund von früheren Untersuchungen, diese Aussagen über die eine Art der Metallauflösung machen konnten, müssen wir jetzt dazu übergehen, die Regelmäßigkeiten festzustellen, die die Metallauflösungen ohne gleichzeitiger elektromotorischen Betätigung beherrschen.

Der diesbezüglichen experimentellen Untersuchung steht die Tatsache erschwerend entgegen, daß sich viele Metalle nicht ohne gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung auflösen, oder wenn dies doch der Fall ist, in einer Reaktion, die von der sich im Element abspielenden sicherlich verschieden ist. So löst sich z. B. Kupfer nur in ausgesprochen oxydierendem Medium und amalgamiertes Zink nur bei Verwendung von schon stärker konzentrierten Säuren.

Da es aber für uns wegen des beabsichtigten Vergleiches von Interesse ist, Auflösungsgeschwindigkeiten von Metallen in neutralem, oder doch nur wenig saurem oder alkalischem Medium zu untersuchen, so stehen uns nur die Metalle mit großem Lösungsdruck zur Verwendung frei. Wir haben uns entschieden, die Versuche mit amalgamiertem Aluminium durchzuführen. Dieses löst sich sowohl in neutralen und sauren, sowie alkalischen Lösungen. Die Lösungsgeschwindigkeit kann bequem durch Messung der pro Zeiteinheit entwickelten Wasserstoffmenge bestimmt werden.

Zur experimentellen Ausführung der Versuche ist noch folgendes zu sagen.

Es war großes Augenmerk darauf zu richten, daß die Oberfläche des zur Lösung bestimmten Aluminiums stets von gleicher Größe war, um aus der Wasserstoffmenge auf die Reaktionsgeschwindigkeit schließen zu können. Diese stets gleich große Oberfläche des Aluminiumstückes wurde erreicht durch Verwendung von auf maschinellem Wege hergestellten kreisrunden Scheiben von ca. 3 cm Durchmesser aus reinstem Aluminiumblech.

Die Apparatur selbst bestand aus einer Flasche von 450 ccm Inhalt als Reaktionsgefäß, in die der Rührer eines Rührwerkes hineinragte, und die durch ein Glasrohr mit einer Bürette in Verbindung stand. Die Flasche wurde soweit gefüllt, daß nur noch wenig freier Raum vorhanden war, in den das Glasrohr

ragte, welches den bei der Reaktion sich entwickelnden Wasserstoff in die als Eudiometer verwendete Bürette leitete. Der Rührer wurde von einem kleinen Elektromotor getrieben. Durch die Flüssigkeitsbewegung wurde die Aluminiumscheibe aufgerichtet und rollte der Flaschenwand entlang am Boden im Kreise herum, was eine sehr gleichmäßige Wirkung der Rührung zur Folge hatte. Die Tourenzahl wurde bei jeder Ablesung des Wasserstoffvolumens mittels eines mit dem Rührer gekoppelten Tourenzählers gemessen. Die Amalgamation des Aluminiums wurde durch Verreiben von Quecksilber an der Oberfläche erreicht. Zu jedem Versuche wurde eine neue Scheibe verwendet, wegen des unvermeidlichen Einflusses der Korrosion, der die Metalloberfläche während der Reaktion vergrößerte.

Tabelle Nr. 18.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium in destilliertem Wasser.

Zeit	Volumen	Volumenzunahme	Volumen	Volumenzunahme
	T = 23,5° C		T = 24° C	
0′	0 ccm		0 ccm	
5′	0,10 „	0,10 ccm	0,20 „	0,20 ccm
10′	0,20 „	0,10 „	0,40 „	0,20 „
15′	0,65 „	0,45 „	0,80 „	0,40 „
20′	1,30 „	0,65 „	1,60 „	0,80 „
25′	2,15 „	0,85 „	2,50 „	0,90 „
30′	3,20 „	1,05 „	3,80 „	1,30 „
35′	4,55 „	1,35 „	5,20 „	1,40 „
40′	6,10 „	1,55 „	7,10 „	1,90 „
45′	7,90 „	1,80 „	9,30 „	2,20 „
50′	10,00 „	2,10 „	11,90 „	2,60 „
55′	12,50 „	2,50 „	15,00 „	3,10 „
60′	15,30 „	2,80 „		
65′	18,40 „	3,10 „		

Tourenzahl des Rührers pro Minute = 350.

Tabelle Nr. 19.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium in Lösungen von Natriumchlorid.

Zeit	Vol.	d. Vol.	Vol.	d. Vol.	Vol.	d. Vol.	Vol.	d. Vol.
	5-n.	24° C	1-n.	22° C	1-n.	23,5° C	0,1-n.	23° C
0′	0		0		0		0	
5′	0	0	0,15	0,15	0,20	0,20	0,25	0,25
10′	0	0	0,35	0,20	0,50	0,30	0,80	0,55
15′	0	0	0,65	0,30	1,20	0,70	1,40	0,60
20′	0	0	1,20	0,55	1,80	0,60	2,10	0,70
25′	0	0	1,85	0,65	2,40	0,60	2,85	0,75
30′	0	0	2,65	0,80	3,10	0,70	3,60	0,75
35′	0,10	0,10	3,30	0,65	4,00	0,90	4,50	0,90
40′	0,10	0	4,10	0,80	5,00	1,00	5,50	1,00
45′	0,30	0,20	4,90	0,80	6,10	1,10	6,60	1,10
50′	0,40	0,10	5,70	0,80	7,20	1,10	7,80	1,20
55′	0,50	0,10	6,75	1,05	8,30	1,10	9,20	1,40
60′	0,70	0,20	7,35	0,60				
65′	0,80	0,10	8,35	1,00				

Tourenzahl pro Minute = 350;
Volumenangabe in Kubikzentimetern.

Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß nach Füllen des Reaktionsgefäßes mit der zu untersuchenden Lösung und nach der Einführung des Aluminiumbleches die Apparatur zusammengesetzt, der Rührer in Bewegung gebracht und nun in bestimmten Zeitintervallen das sich entwickelnde Wasserstoffvolumen gemessen wurde.

Die auf diese Weise erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen Nr. 18—22 wiedergegeben. Die Versuche erstreckten sich meistens über einen Zeitraum von einer Stunde, während welcher meist alle fünf Minuten Ablesungen gemacht wurden. Bei der Auflösung in Säuren wurde dieses Intervall auf eine Minute verkleinert.

Tabelle Nr. 20.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium in 1-normaler KCl-Lösung.

Zeit	Volumen	Volumenzunahme
0′	0 ccm	
5′	0,20 „	0,20 ccm
10′	0,30 „	0,10 „
15′	0,40 „	0,10 „
20′	0,55 „	0,15 „
25′	0,60 „	0,05 „
30′	0,70 „	0,10 „
35′	0,85 „	0,15 „
40′	1,05 „	0,20 „
45′	1,20 „	0,15 „
50′	1,30 „	0,10 „
55′	1,45 „	0,15 „
60′	1,55 „	0,10 „

Tourenzahl pro Minute = 350;
T = 23,5° C.

Wir wollen nun im folgenden auf Grund der in den Tabellen wiedergegeben Versuchsergebnisse versuchen, die Frage zu beantworten, ob die weiter oben näher umschriebenen Reaktionen gleicher Art sind oder sich wesentlich voneinander unterscheiden.

Bei Betrachten der Tabellen Nr. 19—22 sehen wir bald, daß alle Versuchsserien zum Ausdruck bringen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiums in der Weise von der Konzentration abhängt, daß einer höheren Konzentration der Lösung an Neutralsalz einer kleineren Auflösungsgeschwindigkeit entspricht. Tabelle Nr. 19 zeigt z. B., daß die Auflösungsgeschwindigkeit des Aluminiumamalgames in 5-normaler NaCl-Lösung bedeutend geringer ist, wie in einer 1-normalen Lösung. Vergleichen wir

Tabelle Nr. 21.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium in Chlorwasserstofflösungen.

Zeit	Volumen	Volumenzunahme	Volumen	Volumenzunahme
	1-normal 22° C		0,1-normal 22° C	
0′	0 ccm		0 ccm	
2′	4,70 „	4,70 ccm	2,30 „	2,30 ccm
4′	9,70 „	5,00 „	4,30 „	2,00 „
6′	13,70 „	4,00 „	6,40 „	2,10 „
8′	19,20 „	5,50 „	8,10 „	1,70 „
10′	28,20 „	9,00 „	10,10 „	2,00 „
12′	37,50 „	9,30 „	11,90 „	1,80 „
14′	47,10 „	9,60 „	13,70 „	1,80 „
16′	56,30 „	9,20 „	15,50 „	1,80 „
18′	65,30 „	9,00 „	17,10 „	1,60 „
20′	75,10 „	9,80 „	18,80 „	1,70 „
22′			20,70 „	1,90 „
24′			22,50 „	1,80 „
26′			24,40 „	1,90 „
28′			26,30 „	1,90 „

Tourenzahl pro Minute = 350.

dieses Verhalten mit dem bei der Auflösung des Metalles unter gleichzeitiger Stromlieferung, so finden wir, daß die Geschwindigkeiten der beiden Auflösungsarten eine entgegengesetzte Beeinflußbarkeit durch die Konzentration zeigen, denn wir sahen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit bei elektromotorischer Betätigung mit Erhöhung der Konzentration ansteigt, während unsere letzten Versuche die entgegengesetzte Erscheinung zeigten, wenn keine elektromotorische Betätigung stattfindet.

Gemäß unserer Voraussetzung genügt diese Tatsache schon um festzustellen, daß die von uns verglichenen Reaktionen verschiedener Art sind. Es ist lediglich eine Bestätigung dieses Ergebnisses, daß wir vergeblich nach einem besonderen Einfluß

Tabelle Nr. 22.

Wasserstoffentwicklung von amalgamiertem Aluminium.

Zeit	Vol.	d. Vol.	Vol.	d. Vol.	Zeit	Vol.	d. Vol.
	0,1-n. HNO		0,1-n. HSO			1-n. KOH	
0′	0		0		0′	0	
		0,10		1,60			0,25
2′	0,10		1,60		5′	0,25	
		0,30		1,70			0,35
4′	0,40		3,30		10′	0,60	
		0,60		1,80			0,50
6′	1,00		5,10		15′	1,10	
		0,80		1,80			0,45
8′	1,80		6,90		20′	1,55	
		0,90		1,70			0,50
10′	2,70		8,60		25′	2,05	
		0,80		1,70			0,50
12′	3,50		10,30		30′	2,55	
		0,80		1,60			0,50
14′	4,30		11,90		35′	3,05	
		1,00		1,80			0,50
16′	5,30		13,70		40′	3,55	
		0,80		0,60			0,50
18′	6,10		14,30		45′	4,05	
		0,80		1,70			0,60
20′	6,90		16,00		50′	4,65	
		0,90		1,80			0,60
22′	7,80		17,80		55′	5,25	

Volumenangabe in Kubikzentimetern.

der Anionen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Metalles suchen, wie er bei Übereinstimmung der beiden Reaktionen zu erwarten wäre. Die Auflösungsgeschwindigkeiten des Aluminiums in NaCl- und KCl-Lösungen (Tabellen Nr. 19 und 20) haben verschiedene Werte, trotzem die gleichen Anionen in der Lösung vorhanden sind.

Wir haben bisher nur die Auflösungsgeschwindigkeiten in Neutralsalzlösungen betrachtet, und dabei gefunden, daß hier die beiden zu vergleichenden Reaktionen sicher verschiedener Natur sind.

Gehen wir nun zu den Säure-Lösungen über, so finden wir dort, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit für beide Reaktionen die gleiche ist. Tabelle Nr. 21 zeigt, daß je konzentrierter die HCl-Lösung ist, desto größer die Lösungsgeschwindigkeit wird, ein Verhalten, das wir auch bei der Auflösungsreaktion bei gleichzeitiger elektromotorischen Betätigung feststellen konnten.

Trotzdem wir hier eine gleichartige Beeinflussung der beiden Lösungsgeschwindigkeiten durch eine Konzentrationsänderung festgestellt haben, wollen wir nicht auf eine Gleichartigkeit der beiden den Lösungsgeschwindigkeiten zugrunde liegenden Reaktionen schließen, sondern nur auf diese Möglichkeit hinweisen.

Als Resultate unserer Versuche und Überlegungen können wir also feststellen, daß in neutralem Medium die Auflösungsreaktion des Aluminiums bei gleichzeitiger elektromotorischer Betätigung verschieden ist von derjenigen, die sich ohne elektromotorische Betätigung des Metalles abspielt.

Wir zeigten weiter, daß in saurem Medium eine Gleichartigkeit der beiden Reaktionen möglich ist.

IV. Diskussion der Resultate.

Im Anfang unserer Ausführungen, mit den einleitenden Worten, setzten wir uns das Ziel, über das Wesen der Potentialbildung der Metalle in Elektrolytlösungen neue Momente festzustellen und eventuell mit ihrer Hilfe Zusammenhänge aufzudecken, die zum Verständnis der Potentialbildung von Interesse sind. In der Folge kamen wir dazu, diese nur ganz allgemein gefaßte Aufgabe näher zu umschreiben.

Es zeigte sich, daß es zur Erreichung unseres Zieles zweckdienlich sei, über die Bildungsgeschwindigkeit der Potentiale vergleichende Untersuchungen anzustellen. Unsere Bemühungen, eine hierzu geeignete Methode zu finden, waren erfolgreich.

Die hier kurz rekapitulierten Resultate dieser Versuche waren, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales eines Metalles gegen eine Elektrolytlösung von der Konzentration dieser Lösung abhängt und im wesentlichen von den negativen Ionen der Lösung bestimmt wird.

Wir fanden im weiteren, daß die Untersuchung der Potentiale, die bei der Berührung von Metallen mit fremdionigen Elektrolyten entstehen, für uns von Interesse ist, da unsere Vorstellungen diese Art von Potentialen nicht befriedigend zu erklären vermögen. Unter fremdionigen Elektrolyten verstanden wir Lösungen, die keine solchen Ionen enthalten, wie sie das sich elektromotorisch betätigende Metall liefern kann.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung waren, daß die Höhe der Potentiale von der Konzentration der Elektrolytlösung abhängt,

und daß ein besonderer Einfluß des negativen Ions auf die Höhe des Potentiales vorhanden zu sein scheint.

Im letzten Teil unserer Arbeit stellten wir uns die Frage, ob die Reaktion eines Metalles mit einer Elektrolytlösung, wenn das Metall sich gleichzeitig noch elektromotorisch betätigt, gleicher Art sei, wie die Reaktion, die sich ohne elektrische Begleiterscheinungen zwischen den beiden Komponenten abspielt.

Die Untersuchung zeigte, daß in den zum Vergleich herbeigezogenen Fällen die beiden Reaktionen von verschiedenen Gesetzmäßigkeiten beherrscht werden.

Es ist nun im folgenden unsere Aufgabe, diese noch einmal in großen Zügen wiederholten Versuchsergebnisse zusammenzufassen und zur Vermehrung unseres Wissens über die Potentialbildung zu verwenden.

Bevor wir uns den Vorstellungen einer neuen Theorie zuwenden dürfen, müssen wir uns davon überzeugen, daß die bisher benutzte Theorie nicht allen Erscheinungen gerecht wird. In unserem Falle müssen wir nachsehen, ob sich unsere Versuchsergebnisse nicht auf Grund der osmotischen Theorie erklären lassen.

Wie wir schon früher sahen, ist die Grundannahme dieser Theorie, daß das Potential eines Metalles in einer Elektrolytlösung dadurch entsteht, daß das Metall positiv geladene Ionen in die Lösung sendet und dadurch gegenüber der Lösung negativ aufgeladen wird. Als Ursache dieser Erscheinung wird eine dem Metall zugehörige Eigenschaft, die Lösungstension angesehen. Diese ist, abgesehen von den Erscheinungen der Passivität, nur von der Art des Metalles abhängig.

Der Vorgang der Potentialbildung

$$Me \longrightarrow Me^{+} + 1\,\text{Elektron}$$

erinnert in kinetischer Hinsicht an eine Reaktion erster Ordnung, etwa an den Zerfall der radioaktiven Elemente, z. B.

$$El_{I} \longrightarrow El_{II} + 1\,\text{Elektron.}$$

Solche Reaktionen sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Geschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur, außer von einer Konstanten, nur durch die Anzahl der noch zum Zerfall geeigneten Teilchen bestimmt ist.

Bei Übertragung dieser Vorstellung auf die Potentialbildung finden wir, daß deren Geschwindigkeit von einer Konstanten und der Anzahl der zur Reaktion

$$Me \longrightarrow Me^{+} + 1\,\text{Elektron}$$

befähigten Teilchen bestimmt ist. Diese Anzahl ist etwa durch die Zahl der Teilchen des Metalles, die in unmittelbarer Berührung mit der Elektrolytlösung stehen, gegeben, denn nur diese sind befähigt, sich aus dem Gitterverbande zu lösen.

In dieser Feststellung, daß nur eine Konstante und die Konzentration der zum Zerfall befähigten Teilchen die Potentialbildungsgeschwindigkeit bestimmt, ist die im Zusammenhang mit unseren Versuchen wichtige Schlußfolgerung enthalten, daß die Elektrolytlösung, die das Metall umgibt, auf die Geschwindigkeit der Potentialbildung keinen Einfluß hat.

Vergleichen wir diese aus den Annahmen der osmotischen Theorie hervorgegangene Schlußfolgerung mit den Ergebnissen unserer Versuche, so müssen wir feststellen, daß keine Übereinstimmung besteht, denn die Untersuchungen stellen eine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales von der das Metall umgebenden Elektrolytlösung fest.

Hieraus folgt, daß wir unsere Versuchsresultate nicht mit Hilfe der osmatischen Theorie erklären können, und deshalb versuchen müssen, eine andere Annahme zu ihrer Deutung zu finden.

Die Eigenschaft, nicht durch die osmotische Theorie gedeutet werden zu können, teilen die vorstehenden Erscheinungen mit den Resultaten der Untersuchung der Ruhepotentiale von Metallen gegen fremdionige Elektrolytlösungen, denn diese Potentiale entziehen sich, wie wir sahen, prinzipiell der Unterordnung unter diese Theorie. Wir kommen also dazu, auch für diese Ruhepotentiale eine Erklärung finden zu müssen.

Auf der Suche nach einer solchen Erklärung stoßen wir auf die schon erwähnte Arbeit von Haber (loc. cit.), in welcher dieser einen neuen Ansatz zur Deutung der Potentialbildung gibt.

Der Ausgangspunkt der Ausführungen von Haber ist die Tatsache, daß wir die osmotische Theorie nicht immer sinngemäß anwenden können. Unter der Annahme, daß ein Grammatom die Masse von 10^{24} einzelnen Atomen darstellt, folgt, daß in

einem Liter einer Lösung, die hergestellt wird durch Zugabe von Cyankali zu einer 0,05-normalen Silbernitratlösung bis diese bezüglich der Cyanionen 1-normal ist, nur 8 Silberionen vorhanden sind. Diese 8 Ionen sollen nun zufolge der osmotischen Theorie für die Bildung des Potentiales maßgebend sein.

Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß dies nicht möglich ist, denn bei einer Unterteilung dieses Liters in eine beliebige Anzahl, etwa 10 Teile, entstehen Lösungen, die kein freies Silberion enthalten; im Falle, daß 10 Teile hergestellt werden, sind es deren zwei. Nun kann aber das Potential des Silbers mit jeder dieser 10 Lösungen erhalten werden, wodurch die Annahme, daß die Silberionen für das Potential bestimmend seien, nicht aufrecht erhalten werden kann, da ja in zwei Lösungen keine solche Ionen vorhanden waren.

Man hat die Schwierigkeit in der Anwendung der osmotischen Theorie, die sich hier zeigt, dadurch zu überwinden versucht, daß man annahm, die komplexen Ionen erzeugten in jedem Augenblick durch Dissoziation kleine Mengen von Silberionen, die jedoch sofort wieder verschwänden, so daß die Gesamtkonzentration nicht über die oben angegebene Größe steigt, aber doch in raschem Wechsel an verschiedenen Orten der Lösung Silberionen aufträten, die die Erklärung der Potentialbildung gestatten würden.

Man kann aber zeigen, daß die angenommene Zerfalls- und Bildungsgeschwindigkeit der komplexen Ionen einen größeren Wert als die des Lichtes haben müßte, und dadurch erweist sich dieser Erklärungsversuch als ungeeignet.

Der Vorgang der Potentialbildung, so schließt Haber aus diesen Überlegungen, muß ein anderer sein, als er durch die osmotische Theorie gegeben ist.

Diesen anderen Vorgang, der zur Bildung des Potentiales führt, sieht Haber in einer Wechselwirkung zwischen dem Metall und den negativen Ionen der das Metall umgebenden Elektrolytlösung, In unserem Beispiel, dem Silberpotential, hätte man sich vorzustellen, daß das Potential dadurch zustande käme, daß 4 Cyanionen sich mit einem noch im Gitterverbande des Silbers befindlichen Silberion zu einem komplexen Ion vereinigen.

$$Ag + 4\,CN' \longrightarrow [Ag(CN)_4]''' + 1\,\text{Elektron}.$$

Durch einen solchen Vorgang muß sich tatsächlich das Metall negativ laden, da ja das vor der Reaktion das Silberion im Gitter neutralisierende Elektron noch dort vorhanden ist, nachdem das Silberion sich an den Cyanrest gebunden, aus dem Gitterverband entfernt hat.

Die Lösung muß durch eine solche Reaktion positiv geladen werden, da den 4 Kaliumionen, denen vor der Reaktion 4 Cyanionen gegenüberstanden, jetzt nur noch ein dreiwertiges Silbercyan-Komplexion entgegensteht, somit die Ladung eines Kaliumions nicht neutralisiert ist.

Wir sehen also, daß wir mit Hilfe der Haberschen Vorstellung zum gleichen Resultat kommen, wie mit der osmotischen Theorie, wo sich diese anwenden läßt, nämlich dazu, daß das Metall durch überschüssige Elektronen negativ und die Lösung durch nicht neutralisierte Metallionen positiv geladen ist.

Aber im Gegensatz zur osmotischen Theorie scheint die neuere Annahme der Schlüssel zu der gesuchten Erklärung unserer Versuchsresultate zu sein, denn unsere Untersuchungen zeigten, daß das Potential eines Metalles gegenüber einer Elektrolytlösung nach Höhe und Bildungsgeschwindigkeit bedeutend von dessen Konzentration und Art abhängig ist, eine Erscheinung, die mit der Grundannahme der Haberschen Ansicht korrespondiert.

Wir müssen jedoch, um zu einer Erklärung der Resultate unserer Versuche die vorstehenden Überlegungen verwenden zu können, deren Anwendungsgebiet als das von Haber nur die Potentiale von Metallen gegen Lösungen von komplexen Ionen angegeben wurde, erweitern, durch Übertragung des Haberschen Gedankens auf solche Potentiale, wie wir sie bei unseren Versuchen vor uns hatten.

Diese Erweiterung führt uns dazu, die Ursache der Potentialbildung eines Metalles in einer fremdionigen Elektrolytlösung, in einer Reaktion des Metalles mit den negativen Ionen der Lösung zu sehen. In einem speziellen Fall, etwa der Potentialbildung von Zink in einer Kaliumchloridlösung, würden wir uns in Analogie zu den Verhältnissen bei der Potentialbildung von Silber gegen Silbercyanidkalium-Lösung eine Reaktion zwischen dem metallischen Zink und den Chlorionen der Lösung vorzustellen haben:

$$Zn + 2\,Cl' \longrightarrow ZnCl_2 + 2 \text{ Elektronen}$$

oder

$$Zn + Cl' \longrightarrow ZnCl^+ + 1 \text{ Elektron.}$$

Diese beiden Formulierungen kommen zur Charakterisierung der Verhältnisse in Frage. Das Anion der Elektrolytlösung, in unserem Beispiel das Chlorion, tritt in Reaktion mit einem Zinkion des Metalles. Weiterhin kann man sich vorstellen, daß das Metallion hierdurch soweit neutralisiert ist, daß es von den Gitterkräften nicht mehr stark im Verbande zurückgehalten wird, und deshalb als Zink-Chlor-Verbindung in Lösung geht, wodurch das Metall, wegen den zurückbleibenden überschüssigen Elektronen, negativ geladen hinterbleibt.

Die Lösung lädt sich positiv, weil die früher zur Neutralisation der Kaliumionen vorhandenen Chlorionen jetzt mit den Zinkionen verbunden sind, so daß unabgesättigte Kaliumionen der Lösung eine positive Ladung erteilen.

Die Verhältnisse liegen hier also ganz genau, wie bei der Potentialbildung von Silber gegen Silbercyanidkaliumlösung. Dem dort sich bildenden komplexen Ion entspricht hier die Zink-Chlor-Verbindung.

Nach dieser Darlegung unserer Vorstellung über das Wesen der Potentialbildung ist es nun unsere Aufgabe zu prüfen, ob die Folgerungen hieraus mit unseren Versuchsresultaten in Einklang stehen. Eine Übereinstimmung würde die Wahrscheinlichkeit der obigen Annahme erhöhen.

Es handelt sich hierbei vornehmlich um die Frage, ob es uns gelingt, auf Grund unserer Theorie die Abhängigkeit der Potentialbildungsgeschwindigkeit eines Metalles von der Konzentration und Art der negativen Ionen, der es umgebenden Lösung zu erklären.

Unsere Versuche zeigten, daß die Potentialbildungsgeschwindigkeit in der Weise von der Konzentration abhängt, daß einer stärker konzentrierten Lösung eine größere Bildungsgeschwindigkeit entspricht.

Auf Grund unserer Annahme, daß die Potentialbildung durch die Reaktion

$$Me + \text{Anion} \longrightarrow [Me^+ - \text{Anion}] + 1 \text{ Elektron}$$

im speziellen z. B.:

$$Zn + 2Cl' \longrightarrow ZnCl_2 + 2\,\text{Elektron}$$

oder

$$Zn + 1Cl' \longrightarrow ZnCl^+ + 1\,\text{Elektron}$$

bedingt sei, gelangen wir zur Folgerung, daß die Potentialbildungsgeschwindigkeit von einer Konstanten, sowie der Konzentration der Anionen in der Lösung und der Anzahl der zum Umsatz befähigten Metallteilchen abhängt, indem wir uns eine solche Reaktion als von zweiter oder dritter Ordnung vorzustellen haben.

Es ist für unsere Überlegungen nicht von prinzipieller Bedeutung, welcher dieser beiden Reaktionstypen vorliegt, und wie sich die Anzahl der zum Umsatz geeigneten Teilchen des Metalles berechnet. Von hervorragendem Interesse für uns ist es jedoch, in welcher Weise die vorstehende Theorie der Konzentration des Anions einen Einfluß auf die Potentialbildungsgeschwindigkeit zuschreibt.

Die Beantwortung dieser Frage in qualitativer Hinsicht wird uns nicht schwer, denn, welcher der beiden Ordnungen, der zweiten oder dritten, die Potentialbildungsreaktion auch angehören mag, immer wird einer höheren Konzentration des Anions eine gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit entsprechen.

Zu diesem gleichen Ergebnis führten uns auch unsere Versuche, so daß wir feststellen können, daß es gelingt, mit Hilfe der erweiterten Haberschen Vorstellung, die Abhängigkeit der Potentialbildungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Elektrolytlösung zu erklären.

Nach dieser Feststellung der Übereinstimmung der Konzentrationsabhängigkeit aus den Forderungen unserer Annahme mit den Versuchsergebnissen wollen wir jetzt sehen, ob die Theorie auch den Einfluß der Art des Elektrolyten auf die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales, wie ihn unsere Versuche zeigen, voraussehen läßt.

Diese Abhänigigkeit etwa in der Weise, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Zinkpotentiales in einer KCl-Lösung größer ist als in einer Na_2SO_4-Lösung, mag verschiedene Gründe haben. Es ist hier daran zu denken, daß in diesen Lösungen die Elektrolyte verschieden stark dissoziiert sein können, wodurch die

Konzentration der Anionen verschieden groß würde, was gemäß unseren obigen Feststellungen eine unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit bedingen würde.

Außer dieser Erscheinung kommt zur gesuchten Erklärung noch die Tatsache in Frage, daß die räumlichen Dimensionen der einzelnen Ionen verschieden sind.

Wegen der verschiedenen Größe der einzelnen Anionen ist ihre Diffusionsgeschwindigkeit zur Oberfläche des Metalles nicht gleich groß, denn gemäß dem Stokeschen Gesetz

$$K = 6r \cdot \pi \cdot \eta \cdot v$$

ist die Reibungskraft, die eine Kugel vom Radius r erfährt, wenn sie sich mit der Geschwindigkeit v im Medium von der inneren Reibung η bewegt, ihrem Radius direkt proportional.

Diese Erscheinung wirkt sich in unserem Falle so aus, daß die Anionen, die aus der unmittelbaren Nähe der Metalloberfläche durch die potentialbildende Reaktion

$$Me + Anion \longrightarrow [Me^{+} - Anion] + 1\ Elektron$$

verbraucht werden, schnell wieder aus der übrigen Lösung zudiffundieren, wenn der Radius des Anions klein ist, dies aber um so langsamer tun, je größer ihr Radius ist, da ja in diesem letzten Fall größere Reibungswiderstände zu überwinden sind. Wir sehen, hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, daß durch verschieden große Anionen Konzentrationsverschiedenheiten in unmittelbarer Nähe des Metalles auftreten können, welche Erscheinung die Bildungsgeschwindigkeiten des Potentiales beeinflussen muß.

Einen solchen Fall stellt etwa ein arbeitendes Primärelement dar. Das Potential entsteht durch eine Reaktion des Metalles mit dem Anion der Lösung. Hierdurch wird die Konzentration der freien negativen Ionen in der Umgebung des Metalles vermindert, wodurch die Potentialbildungsgeschwindigkeit, gemäß der schon festgestellten Konzentrationsabhängigkeit, herabgesetzt wird. Dieser Herabsetzung wirkt die innerliche Zudiffusion freier Anionen entgegen und zwar offenbar um so mehr, je größer die Diffusionsgeschwindigkeit ist, denn ist diese groß, so sahen wir, werden von den verbrauchten Anionen in der Umgebung der

Oberfläche des sich elektromotorisch betätigenden Metalles pro Zeiteinheit mehr wieder ersetzt, wie wenn die Diffusionsgeschwindigkeit nur klein ist. Hieraus ergibt sich, daß die Konzentration kleiner Anionen — große Diffusionsgeschwindigkeit — in einem arbeitenden Element an der Metalloberfläche größer sein kann, wie die eines großen Ions, das eine kleine Diffusionsgeschwindigkeit hat. Im ersteren Fall ist durch die höhere Konzentration auch eine größere Potentialbildungsgeschwindigkeit gegeben, wie im letzteren.

Wir sehen, es gelingt aus unserer Annahme außer der Konzentrationsabhängigkeit auch einen Einfluß der Art des Anions auf die Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales zu fordern.

Auf Grund unserer Überlegungen sahen wir, daß ein kleines Anion unter Umständen eine größere Bildungsgeschwindigkeit veranlassen kann, wie ein großes.

Diese Erscheinung dürfte zum Teil die Ursache des Unterschiedes der Potentialbildungsgeschwindigkeiten des Zinkes in z. B. NaCl-Lösung und Na_2SO_4-Lösung sein, indem das kleinere Ion, nämlich das Chlorion, eine größere Bildungsgeschwindigkeit des Potentiales bedingt, wie das größere Sulfation.

Allgemein können wir sagen, daß der Vergleich zwischen unseren Versuchsresultaten und den Forderungen der erweiterten Haberschen Vorstellung Übereinstimmung zeigte, wodurch diese an praktischem Wert gewinnt.

Nachdem wir im vorstehenden die Vorstellung über die Potentialbildung, wie sie sich durch die Erweiterung der Haberschen Annahme gestaltet, dargestellt haben, und mit ihrer Hilfe unsere Versuchsresultate über die Potentialbildungsgeschwindigkeit zu erklären vermochten, wollen wir nun versuchen, auch die Ergebnisse unserer Versuche über das Ruhepotential eines Metalles gegen eine fremdionige Elektrolytlösung von diesem Standpunkte zu betrachten.

Wir müssen jedoch sofort feststellen, daß uns unsere Vorstellung keine Mittel gibt, um über die Höhe der vorliegenden Potentiale Angaben zu machen. Unsere Betrachtungen müssen sich deshalb lediglich darauf beschränken, festzustellen, daß diese Potentiale von der Konzentration der Elektrolytlösung und im

weiteren von den negativen Ionen der Lösung abhängig zu sein scheinen.

Dies ist eine Feststellung, die im Verein mit den Tatsachen, daß die uns beschäftigenden Potentiale von der osmotischen Theorie nicht erklärt werden können, die prinzipielle Annahme nicht verbietet, daß die Potentialbildung durch eine Reaktion zwischen dem Metall und den negativen Ionen der Lösung entstehe.

Von der Annahme ausgehend, daß die Potentialbildung eines Metalles in einer Elektrolytlösung in einer Reaktion zwischen dem Metall und den Anionen der Lösung besteht, ist die Frage interessant, ob nicht auch die reine Auflösungsreaktion des Metalles in der obigen Art vor sich gehe. Es wäre dies nicht unwahrscheinlich, denn in beiden Fällen tritt eine Auflösung des Metalles ein, nur betätigt sich dasselbe in einem Falle noch gleichzeitig elektromotorisch.

Die Feststellung einer Übereinstimmung dieser beider Reaktionen wäre für unsere vorstehenden Erörterungen von Interesse, indem wir dann den Schluß ziehen könnten, daß das Potential sich durch eine ganz allgemeine Reaktion bilde.

Die im letzten Teil unserer Arbeit vorgenommenen Versuche zeigten, wie wir dies schon erwähnten haben, daß diese beiden Reaktionen von verschiedenen Gesetzen regiert werden, so daß wir genötigt sind, voneinander abweichende Reaktionsarten anzunehmen.

Zu dieser negativen Feststellung möge jedoch erwähnt werden, daß es sehr wohl möglich ist, daß die von uns festgestellten Eigenschaften bei der Auflösung von Aluminiumamalgam nur speziell diesem Metall zuzuschreiben sind. Wir wollen deshalb vermeiden, aus unseren Versuchen zu allgemeine Folgerungen zu ziehen, um damit die Möglichkeit anzudeuten, daß bei anderen Metallen die beiden Auflösungsreaktionen gleicher Natur sein können.

Unsere Versuchsresultate, sowie die vorstehenden Annahmen über das Wesen der Potentialbildung stehen, wie wir schon wiederholt feststellten, im Gegensatz zu den Vorstellungen der osmotischen Theorie.

Es scheint uns jedoch die Möglichkeit zu bestehen, diesen Gegensatz zu überbrücken, durch die Annahme, daß die osmotische

Theorie nicht so sehr eine genaue Angabe über den wirklichen Vorgang der Potentialbildung machen will, sondern vielmehr nur eine Vorstellung bietet, die gestattet, eine Beziehung zur Berechnung der Höhe des Potentiales abzuleiten. Bei einer solchen Sachlage träten unsere vorstehenden Überlegungen lediglich in die Lücke, die die osmotische Theorie gelassen hätte, indem sie über den eigentlichen Vorgang der Potentialbildung keine Angaben gemacht hätte.

V. Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode gefunden, die die Bildungsgeschwindigkeiten der Metallpotentiale gegenüber Elektrolytlösungen miteinander zu vergleichen gestattet.

2. Wir fanden, daß diese Bildungsgeschwindigkeiten von der Konzentration der das Metall umgebenden Lösung in der Weise abhängt, daß einer höheren Konzentration der Lösung eine größere Potentialbildungsgeschwindigkeit entspricht.

3. Es zeigte sich ferner, daß die erwähnten Bildungsgeschwindigkeiten im wesentlichen von der Art und der Konzentration der negativen Ionen, des in der Lösung enthaltenen Elektrolyten bestimmt werden.

4. Die Höhe der Metallpotentiale gegenüber fremdionigen Elektrolyten erwies sich als von der Art und der Konzentration der Lösungen abhängig. Einer höheren Elektrolytkonzentration der Lösung entspricht auch ein höheres Potential. Der Einfluß des negativen Ions schien uns auch hier denjenigen des positiven zu überwiegen.

5. Überlegungen führten uns dazu, festzustellen, daß diese Tatsachen nicht von der osmotischen Theorie gedeutet werden können.

6. Wir stellten fest, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von amalgamiertem Aluminium in verschiedenen Lösungen sehr unterschiedlich ist. In neutralem Medium ist die Lösungsgeschwindigkeit am größten und verkleinert sich um so mehr, je größer die Salzkonzentration der Lösung ist. In sauerem Medium steigt die Auflösungsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Alkali- bzw. Säurekonzentration.

7. Wir zeigten, daß die Auflösungsreaktion eines Metalles mit gleichzeitiger elektromotorischen Betätigung im allgemeinen nicht gleich der Reaktion ist, die sich abspielt, wenn das Metall sich nicht gleichzeitig elektrisch betätigt.

8. Als Hauptresultat und als Folge der einzelnen Versuchsergebnisse stellten wir fest, daß Gründe für die Annahme vorhanden sind, daß die Quelle der Potentialdifferenz in einer Wechselwirkung des Metalles mit den negativen Ionen der Lösung zu suchen ist. Durch eine Erweiterung einer Ansicht von Haber gelangten wir dazu, uns diese Wechselwirkung als eine Reaktion vorzustellen, die durch die Gleichung:

$$Me + Anion \longrightarrow [Me^{+} - Anion] + 1\ Elektron$$

wiedergegeben wird.

Lebenslauf.

Ich, Friedrich Willy Winkelmann von Rüti (Kanton Zürich), wurde am 25. Oktober 1907 als Sohn des Beamten Wilhelm Winkelmann und seiner Gattin geb. Jeanette Neu zu Haßlinghausen in Westfalen geboren.

Nach Besuch der Primarschule zum Teil in Haßlinghausen, zum Teil in Rüti (Kanton Zürich), besuchte ich fünf Jahre, bis zum Tode meiner Eltern, das Realgymnasium in Gevelsberg (Westfalen). Hierauf setzte ich meine Studien in Zürich fort und erwarb dort an der Kantonsschule im Frühjahr 1926 das Maturitätszeugnis.

Nachdem ich im ersten Semester an der Universität Zürich juristische Vorlesungen gehört hatte, ließ ich mich Herbst 1926 bei der philosophischen Fakultät II mit Hauptfach Chemie eintragen. Ich hörte Vorlesungen und besuchte Praktikas bei den Herren Professoren und Dozenten: Karrer, Henri, Meyer, Niggli, Gränacher, Waser, Weber und Nägeli. Anschließend an die Vorlesungen machte ich Prüfungen in Mineralogie und Mathematik als zweitem bzw. drittem Nebenfach.

Im Frühjahr 1929 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. A. Schmid im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel meine Dissertation. Während dieser Arbeit besuchte ich noch Vorlesungen und Praktikas bei den Herren Professoren: Bernoulli, Hagenbach und Schmid.

Allen meinen Lehrern möchte ich an dieser Stelle noch meinen besten Dank aussprechen.